

# (12) International Application Status Report

**Received at International Bureau:** 01 November 2002 (01.11.2002)

**Information valid as of:** Not available

**Report generated on:** 08.10.2009

**(10) Publication number:**

WO2003/034520

**(43) Publication date:**

24 April 2003 (24.04.2003)

**(26) Publication language:**

Japanese (JA)

**(21) Application Number:**

PCT/JP2002/010683

**(22) Filing Date:**

15 October 2002 (15.10.2002)

**(25) Filing language:**

Japanese (JA)

**(31) Priority number(s):**

2001-319855 (JP)

**(31) Priority date(s):**

17 October 2001 (17.10.2001)

**(31) Priority status:**

Priority document received (in compliance with PCT Rule 17.1)

2001-319857 (JP)

17 October 2001 (17.10.2001)

Priority document received (in compliance with PCT Rule 17.1)

2001-319858 (JP)

17 October 2001 (17.10.2001)

Priority document received (in compliance with PCT Rule 17.1)

**(51) International Patent Classification:**

**H01M 4/32** (2006.01); **H01M 4/36** (2006.01); **H01M 4/52** (2006.01); **H01M 6/08** (2006.01); **H01M 10/30** (2006.01)

**(71) Applicant(s):**

SONY CORPORATION [JP/JP]; 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP) *(for all designated states except US)*

TAKAHASHI, Akio [JP/JP]; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP) *(for US only)*

MORIKAWA, Shinichiro [JP/JP]; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP) *(for US only)*

HAYASHI, Naoki [JP/JP]; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP) *(for US only)*

HONDA, Kazuo [JP/JP]; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP) *(for US only)*

OYA, Kuniyasu [JP/JP]; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP) *(for US only)*

YAMAMOTO, Kenta [JP/JP]; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP) *(for US only)*

KOBAYASHI, Noriyuki [JP/JP]; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP) *(for US only)*

**(72) Inventor(s):**

TAKAHASHI, Akio; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP)

MORIKAWA, Shinichiro; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP)

HAYASHI, Naoki; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP)

HONDA, Kazuo; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP)

OYA, Kuniyasu; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP)

YAMAMOTO, Kenta; c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 (JP)

KOBAYASHI, Noriyuki; c/o SONY FUKUSHIMA CORPORATION 1-1, Aza-shimosugishita, Takakura, Hiwada-cho Koriyama-shi, Fukushima 963-0531 (JP)

**(74) Agent(s):**

YAMAGUCHI, Kunio; 5th Floor, Hirayama Building 15-2, Uchikanda 1-chome Chiyoda-ku, Tokyo 101-0047 (JP)

**(54) Title (EN):** ALKALINE BATTERY

**(54) Title (FR):** BATTERIE ALCALINE

**(57) Abstract:**

**(EN):** An alkaline battery suitably applied to a primary battery or a secondary battery as a power supply for an electronic apparatus. An alkaline battery excellent in heavy-load discharge characteristics and cycle characteristics. An alkaline battery (100) which uses an anode mixture (3) containing beta-type nickel oxyhydroxide as an anode active material, a cathode mixture (5) containing zinc as a main cathode active material, and an alkaline aqueous solution as an electrolyte, wherein the anode mixture (3) consists of beta-type nickel oxyhydroxide, graphite powder, potassium hydroxide aqueous solution that are mixed in a specified proportion by weight. The beta-type nickel oxyhydroxide is prepared by chemical oxidation, has an almost spherical particle shape, and has an average particle sized of 5-50  $\mu\text{m}$ .

**(FR):** La présente invention concerne une batterie alcaline qui convient comme batterie principale ou comme batterie auxiliaire pour alimenter un appareil électronique. Cette batterie possède d'excellentes caractéristiques de décharge à fort ampérage et d'excellentes caractéristiques de cycle. Cette batterie alcaline (100) utilise un mélange (3) anode contenant un oxyhydroxyde de nickel de type bêta comme matériau actif d'anode, un mélange (5) cathode contenant du zinc comme matériau actif de cathode principal et une solution aqueuse alcaline comme électrolyte. Le mélange (3) anode est constitué d'hydroxyde de nickel de type bêta, de poudre de graphite, d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium qui sont mélangés selon une proportion spécifiée en poids. L'hydroxyde de nickel de type bêta est préparé par oxydation chimique, possède une forme de particule presque sphérique et possède une taille moyenne de particule comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .

**International search report:**

Received at International Bureau: 04 February 2003 (04.02.2003) [JP]

**International preliminary examination report:**

Not available

**(81) Designated States:**

CN, US

European Patent Office (EPO) : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

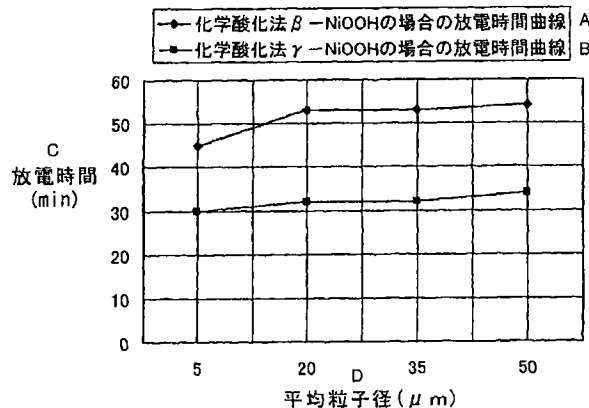
(10) 国際公開番号  
WO 03/034520 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 6/08, 4/52, 4/62, 4/66, 10/30 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10683
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋昭夫 (TAKAHASHI, Akio) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP). 森川 慎一郎 (MORIKAWA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 林 直輝 (HAYASHI, Naoki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 本田 一良 (HONDA, Kazuo) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP). 大矢 邦泰 (OYA, Kuniyasu) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP). 山本 賢太 (YAMAMOTO, Kenta)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-319855 2001 年 10 月 17 日 (17.10.2001) JP  
特願 2001-319857 2001 年 10 月 17 日 (17.10.2001) JP  
特願 2001-319858 2001 年 10 月 17 日 (17.10.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ電池



A...DISCHARGE TIME CURVE FOR CHEMICAL OXIDATION METHOD  
β-NiOOH  
B...DISCHARGE TIME CURVE FOR CHEMICAL OXIDATION METHOD  
γ-NiOOH  
C...DISCHARGE TIME (min)  
D...AVERAGE PARTICLE SIZE (μm)

(57) Abstract: An alkaline battery suitably applied to a primary battery or a secondary battery as a power supply for an electronic apparatus. An alkaline battery excellent in heavy-load discharge characteristics and cycle characteristics. An alkaline battery (100) which uses an anode mixture (3) containing beta-type nickel oxyhydroxide as an anode active material, a cathode mixture (5) containing zinc as a main cathode active material, and an alkaline aqueous solution as an electrolyte, wherein the anode mixture (3) consists of beta-type nickel oxyhydroxide, graphite powder, potassium hydroxide aqueous solution that are mixed in a specified proportion by weight. The beta-type nickel oxyhydroxide is prepared by chemical oxidation, has an almost spherical particle shape, and has an average particle sized of 5-50 μm.

[続葉有]



[JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 小林 宣之 (KOBAYASHI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 山口 邦夫, 外(YAMAGUCHI, Kunio et al.); 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目15番2号 平山ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

この発明は、電子機器等の電源としての一次電池または二次電池に適用して好適なアルカリ電池に関する。重負荷放電特性およびサイクル特性に優れたアルカリ電池を提供する。

ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤(3)、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤(5)、電解液としてアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池(100)において、正極合剤(3)は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で所定の割合で混合したものである。そのベータ型オキシ水酸化ニッケルは、化学酸化により製作され、粒子形状が略球状であり、その粒子の平均粒子径が5～50 μmの範囲とされる。

## 明 細 書

## アルカリ電池

## 技術分野

この発明は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンをを用いたアルカリ電池に関する。詳しくは、正極活物質として、平均粒子径が所定の範囲にある化学酸化法で得られるベータ型オキシ水酸化ニッケル、あるいはこのベータ型オキシ水酸化ニッケルと平均粒子径が所定の範囲にある二酸化マンガンをを用いることによって、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性に優れるようにし、また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤中に結着剤として所定量のフッ素系樹脂を添加することによって、サイクル特性に優れるようにしたアルカリ電池に係るものである。

## 背景技術

近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。現在、これらの機器には単三サイズの円筒形電池が主に使用されているが、こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ性水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガন、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源を始め、幅広く用いられている。

こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在ま

でに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描く。

このため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かでしかない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。しかしその反面、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、酸素発生が生じやすく、自己放電が大きいという問題を抱えていた。

この問題を解決する方法としては、例えば特開平10-214621号公報などにおいて、自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル ( $\gamma\text{-NiOOH}$ ) を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。また、比較的密度が高いベータ型オキシ水酸化ニッケル ( $\beta\text{-NiOOH}$ ) を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。

しかしながら、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルは比較的密度が低いため、これを用いて構成する電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはガンマ型オキシ水酸化ニッケルより密度が高いため、これを用いて構成する電池は、放電容量が改良されたが、重負荷放電特性の改善が課題となっている。

インサイドアウト型のアルカリ電池（例えば、ニッケル亜鉛電池）は放電容量の大きい電池であるが、サイクルを繰り返すと放電容量が大幅に減少してしまい、サイクル特性が悪いという問題がある。

その原因の一つとして、中空円筒形の正極活物質が放電によって膨張したまま、充電しても元の形態に戻らないためである。放電生成物である水酸化ニッケルは、オキシ水酸化ニッケルより低密度であり、かつ導電性がほとんどない。そのため、正極合剤の導電性をよくする方法として、結着性を有する炭素材などを添加している。しかし、炭素材の導電剤にも正極合剤を結着する働きを有するものの、その働きはかなり弱いため、適切な正極合剤の結着剤が必要となる。

#### 発明の開示

そこで、この発明は、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性およびサイクル特性に優れたアルカリ電池を提供することを目的とする。

この発明に係るアルカリ電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、このベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあるものである。

例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子は略球状である。ここで、略球状とは、球状および球状に近い状態のものを含む概念である。以下においても同様である。

この発明においては、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とされる。ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ より小さい場合には、正極を加圧成形する際に粒子間の反発力が強くなるため、電池1個あたりに活物質の量を多く充填することが困難であり、重負荷放電特性が低下する。一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ より大きい場合は、放電容量が小さくなり、重負荷放電特性が低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とされることにより、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池が得られる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とす

ることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

また、この発明に係るアルカリ電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、該ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ二酸化マンガン粒子の平均粒子径が $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲にあるものである。例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子は略球状である。

この発明においては、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合した正極活物質が使用される。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とされる。二酸化マンガン粒子の平均粒子径が $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲とされる。

この場合、正極活物質の粒度分布が小粒子径（ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ より小さい、二酸化マンガン粒子の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ より小さい）の場合には、正極を加圧成形する際に粒子間の反発力が強くなるため、電池1個あたりに活物質の量を多く充填することが困難であり、重負荷放電特性が低下する。一方、大粒子径の部分（ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ より大きい、二酸化マンガン粒子の平均粒子径が $70 \mu\text{m}$ より大きい）の場合は、放電容量が小さくなり、重負荷放電特性が低下する。

したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径の範囲が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ とされ、かつ二酸化マンガン粒子の平均粒子径が $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲とされることにより、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池が得られる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。



また、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。

また、この発明に係るアルカリ電池は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤とを含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用い、正極合剤からなる正極と負極合剤からなる負極との間にセパレータを有するインサイドアウト型アルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、正極合剤の中に、結着剤としてフッ素系樹脂を含めたものである。

この発明においては、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。このような正極活物質を含む正極合剤に、結着剤として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）のようなフッ素系樹脂を添加し、その添加量が0.1～1.0重量%とされる。この結着剤の添加量が1.0重量%より大きい場合は、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなってしまう。一方、結着剤の添加量が0.1重量%より小さい場合は、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。したがって、結着剤としてのフッ素系樹脂を0.1～1.0重量%の重量比で添加することによって、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたアルカリ電池を得ることが可能となる。

また、正極とセパレータとの間に有孔金属円筒が設けられている。この有孔金属円筒は、例えば、厚さ50～200 $\mu$ mにあるものである。またこの有孔金属円筒は、例えば、中空円筒状のステンレス、ニッケル、銅または錫製のパンチングメタル、金属ネットまたはエキスパンドメタルのいずれかで形成される。これにより、充電時に正極で生成した水分を負極へ押し出し、この水分による正極の膨張を抑制し、充電時に正極で生成された水分を効率良く負極に移動させ、充放電サイクルによる容量劣化を抑制し、サイクル特性を向上したアルカリ電池を得ることが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、第 1 の実施の形態としてのアルカリ電池の構成例を示す図である。

図 2 は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒子径と、放電時間との関係を示す図である。

図 3 は、オキシ水酸化ニッケルの種類が異なる場合、放電時間の比較を示す図である。

図 4 は、二酸化マンガンの平均粒子径と、放電時間との関係を示す図である。

図 5 は、 $\beta$ -NiOOH の累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 6 は、正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比 50 質量% の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 7 は、正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比 30 質量% の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 8 は、正極活物質中  $\beta$ -NiOOH の配合比 10 質量% の時、累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 9 は、重負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 10 は、軽負荷放電の場合、オキシ水酸化ニッケルの硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 11 は、重負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 50 % 時、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 12 は、軽負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 50 % 時、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

図 13 は、PTFE の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示す図である。

図 14 は、FEP の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示す図である。

図 15 は、PCTFE の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示

す図である。

図 1 6 は、第 5 の実施の形態のアルカリ電池の構成を示す図である。

図 1 7 は、有孔金属円筒の厚さと容量維持率との関係を示す図である。

図 1 8 は、金属の種類と容量維持率との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の第 1 の実施の形態について説明する。図 1 は、第 1 の実施の形態としてアルカリ電池 1 0 0 の構成を示している。このアルカリ電池 1 0 0 は正極活物質に化学酸化で製作された略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用したものである。

このアルカリ電池 1 0 0 は、電池缶 2 と、正極合剤 3 と、セパレータ 4 と、負極合剤 5 と、集電ピン 6 と、ガスケット 7 と、ニュートラルカバー 8 と、負極端子 9 とから構成されている。

電池缶 2 は、例えばニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶 2 はアルカリ電池 1 0 0 の正極端子も兼ねている。

正極合剤 3 は、中空円筒状をしており、電池缶 2 の内部に配される。この正極合剤 3 は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉および電解液としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。導電剤として用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液やそれらを混合しても使用可能である。

この正極合剤 3 は、以下のようにして作製される。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、4 0 % KOH 水酸化カリウム水溶液を重量比で 1 0 : 1 : 1 の割合で秤量し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。次に、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤 3 を得る。

セパレータ 4 は、有底円筒状をしており、正極合剤 3 の内側に配される。例えば、セパレータ 4 には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用される。

負極合剤 5 は、ゲル状であり、セパレータ 4 の中に充填される。この負極合剤

5は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を、ゲル化剤を用いて電解液である水酸化カリウム水溶液に均一に分散混合させたものである。

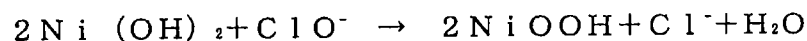
電池缶2の開口部は、絶縁体のガスケット7、ニュートラルカバー8および負極端子9により封止される。負極端子9には、金属製の集電ピン6が溶接されている。

図1に示すアルカリ電池100は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤3を、電池缶2に挿入する。次に、有底円筒状のセパレータ4を正極合剤3の中心部に挿入し、該セパレータ4の中にゲル状の負極合剤5を充填する。最後に、電池缶2に絶縁体のガスケット7、ニュートラルカバー8および負極端子9を挿入し、電池缶2の開口部の縁部を内部に折り曲げ、ガスケット7を固定する。電池缶2にガスケット7等を挿入する際、負極端子9に溶接された集電ピン6は、ゲル状の負極合剤5に差し込まれる。

図1に示すアルカリ電池100において、負極の集電は、負極端子9に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3と電池缶2とが接続されることで確保されている。なお、電池缶2の外周面は、外装ラベル10によって覆われており、電池缶2の底の凸部（図示のアルカリ電池100の上部）に正極端子11が位置している。

ここで、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルについてさらに説明する。

このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化により作製したものである。例えば、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを、適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させることで得ることができる。このときの酸化反応は、以下の通りである。



このようにベータ型オキシ水酸化ニッケルを化学酸化により作製することで、その過程において、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等といった不純物イオンが液相中に流出して結晶内からある程度除去される。その結果、自己放電のより少ない、特に一次電池用の活物質に、より適したベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

因に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電は、その結晶中に含まれる $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等といった不純物イオンが電池内で分解して起こると考えられている。

なお、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルの結晶構造が異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度： $4.68 \text{ g/cm}^3$ ）が生成され、一方pHがそれより大きな値では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度： $3.79 \text{ g/cm}^3$ ）が生成される。

またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルとしては、粒子の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものが用いられる。これにより、本実施の形態における正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状となる。

通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ（T a p）密度 $1.4 \sim 1.8 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、バルク（B u l k）密度 $1.0 \sim 1.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、タップ（T a p）密度 $2.0 \sim 2.5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、バルク（B u l k）密度 $1.4 \sim 1.8 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ と、通常品に比べ高密度である。

タップ（T a p）密度とバルク（B u l k）密度（「かさ密度」ともいう）の測定方法は次の通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量をA（g）、体積をB（ $\text{cm}^3$ ）、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた（タッピング）後の体積をC（ $\text{cm}^3$ ）とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク（B u l k）密度} = A / B \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{タップ（T a p）密度} = A / C \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

また、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（T a p）密度とバルク（B u l k）密度は次の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（T a p）密度は $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク（B u l k）密度は $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小

さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

図1に示すアルカリ電池100を、放電条件として、電池製造後に、20°Cの雰囲気中で1.5Wの定電力放電で放電終止電圧1.0Vに達するまでの放電時間を測定した。

ここでは、第1の実施の形態の実施例1～22と比較例1～4のアルカリ電池を検討した。

実施例1～22は、正極合剤3に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、粒子の平均粒子径の範囲を1～70 $\mu$ mの範囲で変化させたものを用いて、上述したアルカリ電池の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。このとき、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布の範囲は平均粒子径値を中心として約±20 $\mu$ mの範囲にあるものを用いた。

比較例1～4は、正極合剤3に使用するオキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作されたガンマ型オキシ水酸化ニッケルを用い、かつ粒子の平均粒子径の範囲を5～50 $\mu$ mの範囲で変化させたものを用いた以外は実施例1～22と同一に電池を作製した。

これら実施例1～22と比較例1～4を上述の試験条件で測定した結果を表1に示す。

表 1

	結晶構造	$\beta$ -NiOOHの平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	製作直後放電時間* (min)
実施例 1	$\beta$ 型	1	12
実施例 2		2	14
実施例 3		3	20
実施例 4		4	24
実施例 5		5	45
実施例 6		6	48
実施例 7		7	49
実施例 8		8	52
実施例 9		9	52
実施例 10		10	52
実施例 11		11	52
実施例 12		12	52
実施例 13		20	53
実施例 14		30	53
実施例 15		40	53
実施例 16		45	53
実施例 17		48	54
実施例 18		50	54
実施例 19		52	30
実施例 20		55	26
実施例 21		60	22
実施例 22		70	18
比較例 1	$\gamma$ 型	5	30
比較例 2		20	32
比較例 3		35	32
比較例 4		50	34

\* 放電条件：温度 20°C、1.5W定電力、放電終止電圧 1.0V

表 1 の測定結果により、図 2 の化学酸化法により作製されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒子径と、放電時間との関係曲線が得られる。図 2 により、電池の放電時間が長くなるベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径は、図中の A の範囲で、即ち、5～50  $\mu\text{m}$  の範囲である。従って、オキシ水酸化ニッケルの平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  を超える場合、正極を加圧成形する際に粒子間の反発力が強くなるため、電池 1 個あたりに活物質の量を多く充填することが困難であり、放電時間が短く、重負荷放電特性が低下する。また 5  $\mu\text{m}$  未満の場合も、

放電容量が小さくなり、重負荷放電特性が大幅に低下する。

また、表 1 の測定結果により、図 3 の異なる種類のオキシ水酸化ニッケルを用い、製作した電池の放電時間の比較結果が得られる。

図 3 は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とした場合とガンマ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とした場合における、製作直後の放電時間を比較したものである。図 3 に示すように、化学酸化法で作られたガンマ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの放電時間と比べて短くなる。これは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの密度が低いため、一定の正極容積に充填容量が小さく、電池の放電容量が小さくなるためと考えられる。

このように、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子の平均粒子径が 5 ～ 50  $\mu\text{m}$  の範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状は略球状でない場合、放電容量が低下するが、上述と同様な粒度分布特定による効果が考えられる。

続いて、第 1 の実施の形態の実施例 23 ～ 122 のアルカリ電池を検討した。

実施例 23 ～ 122 のアルカリ電池の正極合剤 3 は、正極活物質としての、化学酸化で作成され、粒子の形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガン、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。その他の構成は、図 1 に示すアルカリ電池 100 と同様に構成され、同様に作製される。

実施例 23 ～ 122 のアルカリ電池を、上述した試験条件で特性評価を行った。

実施例 23 ～ 62 は、正極合剤 3 に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、粒子の平均粒子径を 5 ～ 50  $\mu\text{m}$  の範囲で変化させたものを用いた。これに対し混合する二酸化マンガんに、粒子の平均粒子径を 8 ～ 80  $\mu\text{m}$  の範囲で変化させたものを用いた。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で 30 % の配合比とした。



それ以外は実施例 1 ～ 2 2 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 2 3 ～ 6 2 を上述の試験条件で測定した結果を表 2 に示す。

表 2

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	MnO <sub>2</sub> 平均粒子径 ( $\mu$ m)	$\beta$ -NiOOH 平均粒子径 ( $\mu$ m)	製作直後の放電時間* (min)
実施例 2 3	30%	8	5	18
実施例 2 4			20	20
実施例 2 5			35	21
実施例 2 6			50	22
実施例 2 7		9	5	32
実施例 2 8			20	33
実施例 2 9			35	34
実施例 3 0			50	34
実施例 3 1		10	5	45
実施例 3 2			20	46
実施例 3 3			35	47
実施例 3 4			50	47
実施例 3 5		20	5	47
実施例 3 6			20	47
実施例 3 7			35	48
実施例 3 8			50	48
実施例 3 9		40	5	48
実施例 4 0			20	48
実施例 4 1			35	48
実施例 4 2			50	48
実施例 4 3		60	5	48
実施例 4 4			20	48
実施例 4 5			35	48
実施例 4 6			50	48
実施例 4 7		70	5	46
実施例 4 8			20	47
実施例 4 9			35	47
実施例 5 0			50	47
実施例 5 1		72	5	33
実施例 5 2			20	35
実施例 5 3			35	35
実施例 5 4			50	34
実施例 5 5		75	5	19
実施例 5 6			20	20
実施例 5 7			35	21
実施例 5 8			50	20
実施例 5 9		80	5	15
実施例 6 0			20	16
実施例 6 1			35	16
実施例 6 2			50	16

\* 放電条件：温度 20℃、1.5W定電力、放電終止電圧 1.0V

実施例 6 3～9 2 は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で 5 0 %とした以外は実施例 2 3～6 2 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 6 3～9 2 を上述の試験条件で測定した結果を表 3 に示す。

表 3

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	MnO <sub>2</sub> 平均粒子径 ( $\mu$ m)	$\beta$ -NiOOH 平均粒子径 ( $\mu$ m)	製作直後の放電時間* (min)
実施例 6 3	50%	8	5	26
実施例 6 4			25	26
実施例 6 5			50	27
実施例 6 6		9	5	38
実施例 6 7			25	38
実施例 6 8			50	39
実施例 6 9		10	5	50
実施例 7 0			25	51
実施例 7 1			50	51
実施例 7 2		20	5	52
実施例 7 3			25	52
実施例 7 4			50	52
実施例 7 5		40	5	52
実施例 7 6			25	52
実施例 7 7			50	52
実施例 7 8		60	5	52
実施例 7 9			25	52
実施例 8 0			50	53
実施例 8 1		70	5	53
実施例 8 2			25	53
実施例 8 3			50	53
実施例 8 4		72	5	36
実施例 8 5			25	36
実施例 8 6			50	37
実施例 8 7		75	5	27
実施例 8 8			25	27
実施例 8 9			50	26
実施例 9 0		80	5	18
実施例 9 1			25	18
実施例 9 2			50	17

\* 放電条件：温度 2 0℃、1. 5W定電力、放電終止電圧 1. 0 V

実施例 9 3～1 2 2 は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で 1 0 %とした以外は実施例 2 3～6 2 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 9 3 ～ 1 2 2 を上述の試験条件で測定した結果を表 4 に示す。

表 4

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	MnO <sub>2</sub> 平均粒子径 ( $\mu$ m)	$\beta$ -NiOOH 平均粒子径 ( $\mu$ m)	製作直後の放電時間* (min)
実施例 9 3	10%	8	5	11
実施例 9 4			25	11
実施例 9 5			50	11
実施例 9 6		9	5	15
実施例 9 7			25	16
実施例 9 8			50	16
実施例 9 9		10	5	27
実施例 100			25	28
実施例 101			50	28
実施例 102		20	5	29
実施例 103			25	29
実施例 104			50	29
実施例 105		40	5	30
実施例 106			25	30
実施例 107			50	30
実施例 108		60	5	30
実施例 109			25	30
実施例 110			50	30
実施例 111		70	5	31
実施例 112			25	31
実施例 113			50	31
実施例 114		72	5	18
実施例 115			25	17
実施例 116			50	17
実施例 117		75	5	14
実施例 118			25	14
実施例 119			50	13
実施例 120		80	5	12
実施例 121			25	12
実施例 122			50	12

\* 放電条件：温度 2 0℃、1. 5W 定電力、放電終止電圧 1. 0 V

表 2 ～ 表 4 の測定結果により、図 4 の二酸化マンガンの平均粒子径と、放電時間との関係曲線が得られる。この場合、正極活物質中ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比は 5 0 質量%、3 0 質量%、1 0 質量%であり、また粒子の平均粒子径は 5 0  $\mu$ m である。図 5 により電池の放電時間が長くなる二酸化マンガンの平均粒子径は、図中の B の範囲、即ち、1 0 ～ 7 0  $\mu$ m の範囲である。従って、

二酸化マンガンの平均粒子径が  $70\ \mu\text{m}$  を超える場合、正極を加圧成形する際に粒子間の反発力が強くなるため、電池 1 個あたりに活物質の量を多く充填することが困難であり、放電時間が短く、重負荷放電特性が低下する。また  $10\ \mu\text{m}$  未満の場合も、放電容量が小さくなり、重負荷放電特性が大幅に低下する。

図 4 は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径が  $50\ \mu\text{m}$  の場合の結果であるが、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径が  $5\sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲の他の場合も、同様な結果が得られる。

また、図 4 により、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比を 50 %（質量 %）の場合、配合比を 30 %、10 % の場合より放電時間が長くなることを確認した。

このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径を  $5\sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲とし、かつ二酸化マンガン粒子の平均粒子径を  $10\sim 70\ \mu\text{m}$  の範囲とすることで、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくすることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状としたので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

以下、この発明の第 2 の実施の形態について説明する。

第 2 の実施の形態のアルカリ電池の構成は、第 1 の実施の形態のアルカリ電池 100 と同様の構成を有する（図 1 参照）。

ここでは、第 2 の実施の形態の実施例 1～13 のアルカリ電池を検討した。

実施例 1～13 は、正極合剤 3 に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、粒子の細孔直径が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積を  $5\sim 70\ \mu\text{l/g}$  の範囲で変化させたものを用いて、上述したアルカリ電池 100 の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

実施例 1～13 のアルカリ電池を、2 種の試験条件で特性評価を行った。条件 1 として、電池製造直後に、20 °C の雰囲気中で 1.5 W の定電力放電で放電終止電圧 1.0 V に達するまでの放電時間を測定した。次に、条件 2 として、電池を 60 °C の雰囲気中で 20 日間保存した後に 20 °C の雰囲気に戻し、1.5 W の定電力放電で放電終止電圧 1.0 V に達するまでの放電時間を測定した。

これら実施例 1～13 を上述の 2 種の試験条件で測定した結果を表 5 に示す。

表 5

	正極活物質	細孔直径0.5 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積 ( $\mu\text{l/g}$ )	放電時間*		自己放電率 (%)
			製作直後 (min)	60°C20日間保存後 (min)	
実施例 1	$\beta\text{-NiOOH}$	5	18	17	6
実施例 2		8	29	26	10
実施例 3		10	40	35	13
実施例 4		15	52	41	21
実施例 5		20	52	41	21
実施例 6		30	52	41	21
実施例 7		40	52	41	21
実施例 8		50	54	41	24
実施例 9		55	54	40	26
実施例 10		60	54	39	28
実施例 11		62	56	28	50
実施例 12		65	56	20	64
実施例 13		70	57	14	75

\* 放電条件：温度 20 °C、1.5 W 定電力、放電終止電圧 1.0 V

表 5 の測定結果により、図 5 の化学酸化法により作製されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図 5 により、電池の放電時間が長く、かつ自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積は、図中の A の範囲、即ち、10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲である。オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が 60  $\mu\text{l/g}$  を超える場合、重負荷放電特性は優れるが、自己放電率が大幅に増加するため、保存特性が低下する。また、10  $\mu\text{l/g}$  未満の場合、保存特性は向上する（自己放電率が低い）が、重負荷放電特性が大幅に低下する。

このように、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子の細孔直径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が 10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ電池を

得ることができる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状としたので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

続いて、第2の実施の形態の実施例14～52のアルカリ電池を検討した。

実施例14～52のアルカリ電池の正極合剤3は、正極活物質としての、化学酸化で作成され、粒子の形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。その他の構成は、実施例1～13のアルカリ電池と同様に構成され、同様に作製される。

実施例14～52は、正極合剤3に粒子の細孔直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $5\sim 70\mu\text{l/g}$ の範囲で変化させたベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物を用いた。この混合物に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であるものを用いた。そして、実施例14～26のベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で50%、実施例27～39は30%、実施例40～52は10%の配合比とした。それ以外は実施例1～13と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

実施例14～52のアルカリ電池を、上述した2種の試験条件で特性評価を行った。これら実施例14～52を上述の試験条件で測定した結果を表6に示す。

表 6

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	細孔直径0.5 $\mu$ m以下 の累積細孔容積 ( $\mu$ l/g)	放電時間*		自己放電率 (%)
			製作直後 (min)	60°C20日間保存後 (min)	
実施例 1 4	50%	5	16	14	13
実施例 1 5		8	28	24	14
実施例 1 6		10	46	38	17
実施例 1 7		15	48	40	17
実施例 1 8		20	50	40	20
実施例 1 9		30	50	40	20
実施例 2 0		40	50	40	20
実施例 2 1		50	50	40	20
実施例 2 2		55	52	40	23
実施例 2 3		60	52	40	23
実施例 2 4		62	54	25	54
実施例 2 5		65	54	18	67
実施例 2 6		70	56	12	79
実施例 2 7	30%	5	14	12	14
実施例 2 8		8	28	24	14
実施例 2 9		10	42	35	17
実施例 3 0		15	44	36	18
実施例 3 1		20	46	36	22
実施例 3 2		30	47	36	23
実施例 3 3		40	47	36	23
実施例 3 4		50	47	36	23
実施例 3 5		55	47	36	23
実施例 3 6		60	47	36	23
実施例 3 7		62	48	26	46
実施例 3 8		65	48	22	54
実施例 3 9		70	49	15	69
実施例 4 0	10%	5	5	4.5	10
実施例 4 1		8	16	13	19
実施例 4 2		10	23	18	22
実施例 4 3		15	25	19	24
実施例 4 4		20	27	20	26
実施例 4 5		30	27	20	26
実施例 4 6		40	27	20	26
実施例 4 7		50	27	20	26
実施例 4 8		55	27	20	26
実施例 4 9		60	28	20	29
実施例 5 0		62	29	14	52
実施例 5 1		65	30	10	67
実施例 5 2		70	30	6	80

\* 放電条件：温度 20°C、1. 5W定電力、放電終止電圧 1. 0V

表 6 の測定結果により、図 6 ～図 8 のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が 0. 5  $\mu$ m 以下の累積細孔容積と、放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図 6 は、正極活物質中にベータ型



オキシ水酸化ニッケルの配合比 50 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。図 7 は、正極活物質中にベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 30 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。図 8 は、正極活物質中にベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比 10 質量%の時、累積細孔容積と、放電時間および自己放電率との関係を示している。

図 6～図 8 に示すように、電池の放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積は、図中の B の範囲、即ち、10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲である。図 5 の正極活物質にベータ型オキシ水酸化ニッケルのみを使用する場合と同様に、粒子の細孔直径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が 60  $\mu\text{l/g}$  を超える場合、重負荷放電特性は優れるが、自己放電率が大幅に増加するため、保存特性が低下する。また 10  $\mu\text{l/g}$  未満の場合、保存特性は向上する（自己放電率が低い）が、重負荷放電特性が大幅に低下する。

このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の累積細孔容積を 10～60  $\mu\text{l/g}$  の範囲とすることで、重負荷放電特性と保存特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極/負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、放電容量を高めることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状としたので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

以下、この発明の第 3 の実施の形態について説明する。

第 3 の実施の形態としてのアルカリ電池の構成は、第 1 の実施の形態のアルカリ電池 100 と同様の構成を有する（図 1 参照）。

ここでは、第 3 の実施の形態の実施例 1～16 のアルカリ電池を検討した。

実施例 1 ～ 1 6 は、正極合剤 3 に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量を 0. 0 0 5 ～ 0. 7 質量%の範囲で変化させたものを用いて、上述したアルカリ電池 1 0 0 の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これらのアルカリ電池を、4 種の試験条件で特性評価を行った。条件 1 として、電池製造後に、2 0 ° C の雰囲気中で 1. 5 W の定電力放電で放電終止電圧 1. 0 V に達するまでの放電時間を測定した。条件 2 として、電池製造後に、2 0 ° C の雰囲気中で 0. 1 W の定電力放電で放電終止電圧 1. 0 V に達するまでの放電時間を測定した。次に、条件 3 として、電池を 6 0 ° C の雰囲気中で 2 0 日間保存した後に 2 0 ° C の雰囲気に戻し、1. 5 W の定電力放電で放電終止電圧 1. 0 V に達するまでの放電時間を測定した。条件 4 として、電池を 6 0 ° C の雰囲気中で 2 0 日間保存した後に 2 0 ° C の雰囲気に戻し、0. 1 W の定電力放電で放電終止電圧 1. 0 V に達するまでの放電時間を測定した。

実施例 1 ～ 1 6 を上述の 4 種の試験条件の測定結果を表 7 に示す。

表 7

	正極 活物質	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60°C20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60°C20日間 保存後 (h)	
実施例 1	$\beta$ -NiOOH	0.005	52	38	27	27	22	19
実施例 2		0.01	52	38	27	27	22	19
実施例 3		0.03	52	38	27	27	22	19
実施例 4		0.05	52	38	27	27	22	19
実施例 5		0.11	52	38	27	27	22	19
実施例 6		0.24	52	38	27	27	22	19
実施例 7		0.38	52	38	27	27	22	19
実施例 8		0.4	52	38	27	27	22	19
実施例 9		0.47	52	36	31	27	22	19
実施例 10		0.51	52	31	40	27	20	26
実施例 11		0.53	52	27	48	27	18	33
実施例 12		0.55	52	24	54	27	14	48
実施例 13		0.58	52	20	62	27	10	63
実施例 14		0.61	52	18	65	27	9	67
実施例 15		0.64	52	16	69	27	8	70
実施例 16		0.7	52	14	73	27	7	74

\* 放電条件：温度 20°C、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

\*\* 放電条件：温度 20°C、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

表 7 の測定結果により、図 9 および図 10 のベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量と、60°C 20 日保存後の放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図 9 は、重負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。図 10 は、軽負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。

図 9 により、重負荷放電の場合、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。即ちオキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が 0.5 質量%を超える場合、自己放電率が高くなるため、電池の保存特性が低下する。

図 10 により、軽負荷放電の場合も、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。

このように、正極活物質として化学酸化法で製作され、硫酸根の含有量が 0.5 質量%以下の範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、保存特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニ

ッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

また、表 7 の測定結果により、アルカリ電池の製作直後の放電時間は、硫酸根の含有量による影響がないことを確認した。

続いて、第 3 の実施の形態の実施例 17～64 のアルカリ電池を検討した。

実施例 17～32 は、正極合剤 3 に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量を 0.005～0.7 質量%の範囲で変化させたものを用いた。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で 50%の配合比とした。それ以外は実施例 1～16 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 17～32 を上述の試験条件で測定した結果を表 8 に示す。

表 8

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60℃20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60℃20日間 保存後 (h)	
実施例 17	50%	0.005	48	36	25	25	21	16
実施例 18		0.01	48	36	25	25	21	16
実施例 19		0.03	48	36	25	25	21	16
実施例 20		0.05	48	36	25	25	21	16
実施例 21		0.11	48	36	25	25	21	16
実施例 22		0.24	48	36	25	25	21	16
実施例 23		0.38	48	36	25	25	21	16
実施例 24		0.4	48	36	25	25	21	16
実施例 25		0.47	48	36	25	25	21	16
実施例 26		0.51	48	36	25	25	19	24
実施例 27		0.53	48	31	35	25	16	36
実施例 28		0.55	48	25	48	25	12	52
実施例 29		0.58	48	20	58	25	10	60
実施例 30		0.61	48	17	65	25	9	64
実施例 31		0.64	48	15	69	25	8	68
実施例 32		0.7	48	13	73	25	8	68

\* 放電条件：温度 20℃、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

\*\* 放電条件：温度 20℃、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

実施例 33～48 は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で 30%とした以外は実施例 17～32 と同一の仕様で上述した

作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 33～48 を上述の試験条件で測定した結果を表 9 に示す。

表 9

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60°C20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60°C20日間 保存後 (h)	
実施例 33	30%	0.005	42	32	24	24	21	13
実施例 34		0.01	42	32	24	24	21	13
実施例 35		0.03	42	32	24	24	21	13
実施例 36		0.05	42	32	24	24	21	13
実施例 37		0.11	42	32	24	24	21	13
実施例 38		0.24	42	32	24	24	21	13
実施例 39		0.38	42	32	24	24	21	13
実施例 40		0.4	42	32	24	24	21	13
実施例 41		0.47	42	32	24	24	20	17
実施例 42		0.51	42	27	36	24	19	21
実施例 43		0.53	42	21	50	24	15	38
実施例 44		0.55	42	17	60	24	13	46
実施例 45		0.58	42	16	62	24	12	50
実施例 46		0.61	42	15	64	24	11	54
実施例 47		0.64	42	14	67	24	10	58
実施例 48		0.7	42	12	71	24	10	58

\* 放電条件：温度 20°C、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

\*\* 放電条件：温度 20°C、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

実施例 49～64 は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で 10%とした以外は実施例 17～32 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 49～64 を上述の試験条件で測定した結果を表 10 に示す。

表 10

	$\beta$ -NiOOH の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60℃20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60℃20日間 保存後 (h)	
実施例 49	10%	0.005	30	22	27	24	22	8
実施例 50		0.01	30	22	27	24	22	8
実施例 51		0.03	30	22	27	24	22	8
実施例 52		0.05	30	22	27	24	22	8
実施例 53		0.11	30	22	27	24	22	8
実施例 54		0.24	30	22	27	24	22	8
実施例 55		0.38	30	22	27	24	22	8
実施例 56		0.4	30	22	27	24	22	8
実施例 57		0.47	30	22	27	24	22	8
実施例 58		0.51	30	18	40	24	20	17
実施例 59		0.53	30	13	57	24	17	29
実施例 60		0.55	30	11	63	24	15	38
実施例 61		0.58	30	10	67	24	14	42
実施例 62		0.61	30	10	67	24	13	46
実施例 63		0.64	30	9	70	24	12	50
実施例 64		0.7	30	9	70	24	12	50

\* 放電条件：温度 20℃、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

\*\* 放電条件：温度 20℃、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

表 8 の測定結果により、図 11 および図 12 のベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量と、60℃20 日保存後の放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図 11 は、重負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。図 12 は、軽負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。

図 11 により、重負荷放電の場合、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。即ちオキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が 0.5 質量%を超える場合、自己放電率が高くなるため、電池の保存特性が低下する。

図 12 により、軽負荷放電の場合も、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。

また、表 9 および表 10 の測定結果により、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比を 30%、10%（質量%）に変化させても硫酸根の含有量の特定（0.5 質量%以下）による効果が確認できる。

このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が0.5質量%以下の範囲とすることで、保存特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンとを混合して用いることにより、正極/負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくすることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

また、表8～表10の測定結果により、アルカリ電池の製作直後の放電時間は、硫酸根の含有量による影響がないことを確認した。

以下、この発明の第4の実施の形態について説明する。

第4の実施の形態のアルカリ電池の構成は、第1の実施の形態のアルカリ電池100と同様の構成を有する（図1参照）。

ここでは、第4の実施の形態の実施例1～4と比較例1～2のアルカリ電池を検討した。

実施例1は、LR6型（単3型）サイズの電池缶2を、表面にニッケルメッキを施した鉄板によって構成したものを用いた。この電池缶2の内面に、黒鉛粉と結着剤を含有する有機溶媒系塗料をスプレー塗布して乾燥させ、導電塗膜を形成した。

また、正極合剤3として化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉とを重量比で10：1の割合で乾式混合した後、さらに、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して0.1重量%の重量比でPTFEを添加し、これに40重量%の水酸化カリウム水溶液を重量比で8重量%添加し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合して、中空円筒状に加圧成型したものを用いた。

また、負極合剤5として粒状亜鉛65重量%と酸化亜鉛2重量%を含有するゲル化した水酸化カリウム水溶液によって構成し、これを5g充填した。

このような電池缶 2、正極合剤 3 と負極合剤 5 を用いて、上述したアルカリ電池 100 の作製手順に従って電池を作製した。

実施例 2 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 PTFE を 0.3 重量% 添加したものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

実施例 3 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 PTFE を 0.5 重量% 添加したものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

実施例 4 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 PTFE を 1.0 重量% 添加したものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 1 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 PTFE を添加しないものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 2 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 PTFE を 5.0 重量% 添加したものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

これらのアルカリ電池を、以下の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定してサイクル特性の評価を行った。

放電容量の測定は、放電条件を 100 mA、1.0 V カットオフ、充電条件を 1.95 V、180 mA、10 時間の定電流定電圧充電とし、放電と充電を繰り返した。そして、1 サイクル後の放電容量および 100 サイクル後の放電容量を測定した。

電荷移動抵抗の測定には、充放電して 100 サイクル後の電荷移動抵抗を交流インピーダンス法により求めた。1280 B 型インピーダンスアナライザー (Solartron 社製) を用いた。試験条件は、0.1 ~ 20000 Hz の周波数範囲、印加電圧は 10 mV とした。そして、100 サイクル後の電荷移動抵抗を測定した。

実施例 1 ~ 4 と比較例 1 ~ 2 を上述の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定した結果を表 11 に示す。



表 1 1

	P T F E の添加量 (重量%)	1サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 1	0.1	1770	1100	130
実施例 2	0.3	1760	1200	120
実施例 3	0.5	1750	1250	100
実施例 4	1	1740	1100	135
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 2	5	1650	850	250

表 1 1 の測定結果により、図 1 3 の P T F E の添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係曲線が得られる。図 1 3 により、100 サイクル後、電池の放電容量が大きく、即ち 1 サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が低くなる P T F E の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量%の範囲であり、より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量%である。即ち P T F E の添加量が 1.0 重量%を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、P T F E の添加量が 0.1 重量%未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0.3 ～ 0.5 重量%の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、100 サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、P T F E の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量%の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたアルカリ電池が得られる。更に、0.3 ～ 0.5 重量%の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたアルカリ電池が得られる。

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤に、結着剤としてのフッ素系樹脂 P T F E を 0.1 ～ 1.0 重量%の範囲、より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量%の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂 P T F E を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を略球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容

量)を得ることが可能となる。

次に、正極合剤 3 に結着剤として F E P を添加する場合について説明する。

F E P はその構造中にテトラフルオロエチレンを有するため、結着剤として、P T F E と同様の効果を持つと考えられる。

ここでは、第 4 の実施の形態の実施例 5 ～ 8 と比較例 1, 3 のアルカリ電池を検討した。

実施例 5 ～ 8 は、正極合剤 3 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 F E P を添加し、その添加量をベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して 0. 1 ～ 1. 0 重量%の範囲で変化させて、それ以外は実施例 1 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

実施例 5 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を 0. 1 重量%添加したものを用了。

実施例 6 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を 0. 3 重量%添加したものを用了。

実施例 7 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を 0. 5 重量%添加したものを用了。

実施例 8 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を 1. 0 重量%添加したものを用了。

比較例 1 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を添加しないものを用了以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 3 は、正極合剤 3 にフッ素系樹脂 F E P を 5. 0 重量%添加したものを用了以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

このような正極合剤 3 に結着剤として F E P を添加したアルカリ電池 1 0 0 に対し、サイクル特性の評価を行った。

これら実施例 5 ～ 8 と比較例 1, 3 を上述の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定した結果を表 1 2 に示す。

表 1 2

	F E P の添加量 (重量%)	1サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 5	0.1	1790	1150	120
実施例 6	0.3	1780	1250	115
実施例 7	0.5	1760	1230	110
実施例 8	1	1740	1120	140
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 3	5	1660	850	250

表 1 2 の測定結果により、図 1 4 の F E P の添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係曲線が得られる。図 1 4 により、100 サイクル後、電池の放電容量が大きく、即ち 1 サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が低くなる F E P の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量%の範囲である。より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量%である。即ち F E P の添加量が 1.0 重量%を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、F E P の添加量が 0.1 重量%未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0.3 ～ 0.5 重量%の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、100 サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、F E P の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量%の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたアルカリ次電池が得られる。更に、0.3 ～ 0.5 重量%の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたアルカリ電池が得られる。

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤 3 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 F E P を 0.1 ～ 1.0 重量%の範囲、より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量%の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂 F E P を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

次に、正極合剤 3 に結着剤として P C T F E を添加する場合について説明する。

P C T F E は、F E P と同様にテトラフルオロエチレンを有するため、結着剤

として、PTFEおよびFEPと同様の効果を持つと考えられる。

続いて、第4の実施の形態の実施例9～12と比較例1、4のアルカリ電池を検討した。

実施例9～12は、正極合剤3に、結着剤としてのフッ素系樹脂PCTFEを添加し、その添加量をベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して0.1～1.0重量%の範囲で変化させて、それ以外は実施例1と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

実施例9は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを0.1重量%添加したものをを用いた。

実施例10は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを0.3重量%添加したものをを用いた。

実施例11は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを0.5重量%添加したものをを用いた。

実施例12は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを1.0重量%添加したものをを用いた。

比較例1は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを添加しないものをを用いた以外は実施例1と同一に電池を作製した。

比較例4は、正極合剤3にフッ素系樹脂PCTFEを5.0重量%添加したものをを用いた以外は実施例1と同一に電池を作製した。

このような正極合剤3に結着剤としてPCTFEを添加したアルカリ電池に対し、サイクル特性の評価を行った。

これら実施例9～12と比較例1、4を上述の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定した結果を表13に示す。

表 1 3

	PCTFE の添加量 (重量%)	1サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル 後の放電容量 (mAh)	100サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 9	0.1	1760	1100	135
実施例 10	0.3	1750	1150	130
実施例 11	0.5	1720	1170	125
実施例 12	1	1690	1110	135
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 4	5	1660	1000	260

表 1 3 の測定結果により、図 1 5 の PCTFE の添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係曲線が得られる。図 1 5 により、100 サイクル後、電池の放電容量が大きく、即ち 1 サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が低くなる PCTFE の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量% の範囲である。より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量% である。即ち PCTFE の添加量が 1.0 重量% を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、PCTFE の添加量が 0.1 重量% 未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0.3 ～ 0.5 重量% の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、100 サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、PCTFE の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量% の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたアルカリ電池が得られる。更に、0.3 ～ 0.5 重量% の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたアルカリ電池が得られる。

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤 3 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 PCTFE を 0.1 ～ 1.0 重量% の範囲、より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量% の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂 PCTFE を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

以下、この発明の第 5 の実施の形態について説明する。

図 1 6 は、第 5 の実施の形態のアルカリ電池 100 A の構成を示している。こ

のアルカリ電池 100A はインサイドアウト構造を有する単三型電池である。また、この図 16 において、図 1 と対応する部分には同一符号を付して示している。

このアルカリ電池 100A は、電池缶 2 と、正極合剤 3 と、セパレータ 4 と、負極合剤 5 と、集電ピン 6 と、ガスケット 7 と、ニュートラルカバー 8 と、負極端子 9 と、有孔金属円筒 12 とから構成されている。

電池缶 2 は、例えばニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶 2 はアルカリ電池 100A の正極端子も兼ねている。

正極合剤 3 は、中空円筒状をしており、電池缶 2 の内部に配される。この正極合剤 3 は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉および電解液としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。導電剤として用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液やそれらを混合しても使用可能である。

この正極合剤 3 は、以下のようにして作製される。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、濃度 40% の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を重量比で 10 : 1 : 1 の割合で秤量し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。次に、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤 3 を得る。

セパレータ 4 は、有底円筒状をしており、正極合剤 3 の内側に配される。例えば、セパレータ 4 には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用される。

負極合剤 5 は、ゲル状であり、セパレータ 4 の中に充填される。この負極合剤 5 は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を、ゲル化剤を用いて電解液である水酸化カリウム水溶液に均一に分散混合させたものである。

有孔金属円筒 12 は、正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に配置され、ステンレス、ニッケル、銅、錫などの金属からなるパンチングメタル、金属ネット、エキスパンドメタルなどといったものである。

また、有孔金属円筒として使用できる金属は蓄電池の電解液の種類、正極・負極の種類に依存しているため、電池系が変われば使用できる金属も異なる。例えば、ニッケル亜鉛蓄電池の場合、アルカリ水溶液や正極と反応しないステンレス、

ニッケル、銅、錫などの金属を用いることができる。

電池缶 2 の開口部は、絶縁体のガスケット 7、ニュートラルカバー 8 および負極端子 9 により封止される。負極端子 9 には、金属製の集電ピン 6 が溶接されている。

図 1 6 に示すアルカリ電池 1 0 0 A は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤 3 を、電池缶 2 に挿入する。次に、中空円筒状に成形された正極合剤の内側に、有孔金属円筒 1 2 を挿入する。次に、有底円筒状のセパレータ 4 を有孔金属円筒 1 2 の内側に挿入し、該セパレータ 4 の中にゲル状の負極合剤 5 を充填する。最後に、電池缶 2 に絶縁体のガスケット 7、ニュートラルカバー 8 および負極端子 9 を挿入し、電池缶 2 の開口部の縁部を内部に折り曲げ、ガスケット 7 を固定する。電池缶 2 にガスケット 7 等を挿入する際、負極端子 9 に溶接された集電ピン 6 は、ゲル状の負極合剤 5 に差し込まれる。

また、図 1 6 に示す円筒型蓄電池 1 0 0 A において、負極の集電は、負極端子 9 に溶接された集電ピン 6 が負極合剤 5 に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤 3 と電池缶 2 とが接続されることで確保されている。なお、電池缶 2 の外周面は、メーカー名、電池種類、注意書き等が記載された外装ラベル 1 0 によって覆われており、電池缶 2 の底の凸部（図示の円筒型蓄電池 1 0 0 A の上部）に正極端子 1 1 が位置している。

図 1 6 に示すアルカリ電池 1 0 0 A を、以下の試験条件で放電容量を測定してサイクル特性の評価を行った。

充放電試験は各実施例につき 1 0 個の電池を電流 1 0 0 m A で電圧が 1 V になるまで放電した後、電圧が 1 . 9 V に達するまでの充電を行う過程を 1 サイクルとし、5 0 サイクル後の容量維持率を比較した。

容量維持率は初回の放電容量に対する割合（％）であって次式で表される。

$$\begin{aligned} & 50 \text{ サイクル目の容量維持率 (\%)} \\ & = \{ (50 \text{ サイクル目の放電容量}) / (\text{初回の放電容量}) \} \times 100 \end{aligned}$$

ここでは、第 5 の実施の形態の比較例 1 と実施例 1 ～ 2 1 のアルカリ電池 1 0 0 A を検討した。

比較例 1 は、アルカリ電池 1 0 0 と同一仕様であり、正極合剤 3 に使用するベ

ータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、Zn、Co、Mgから選ばれる少なくとも1種を固溶させたものを用いた。正極合剤3は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル：黒鉛粉末：40% KOH電解液を10：1：1の割合で混合したものである。10gの正極合剤3を用い、これを正極缶2の中で外径13.3mm、内径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に成型した。ここに厚さ0.2mmのセパレータを挿入し、1.5gの電解液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、40% KOH電解液を65：1：34の割合で混合した混合物に添加剤を微量加えて作成した負極合剤を5g充填して、上述したアルカリ電池100の作製手順に従い電池を作製した。

実施例1～6は、正極合剤3に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が略球状であり、Zn、Co、Mgから選ばれる少なくとも1種を固溶させたものを用いた。正極合剤3はベータ型オキシ水酸化ニッケル：黒鉛粉末：40% KOH電解液を10：1：1の割合で混合したものである。10gの正極合剤3を用い、これを正極缶2の中で外径13.3mm、内径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に成型した。次に、中空円筒状に成形された正極合剤の内側に、外径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に加工した厚さ30、50、100、150、200、250 $\mu$ mのステンレス製パンチングメタルをそれぞれ挿入し、ここに厚さ0.2mmのセパレータを挿入し、1.5gの電解液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、40% KOH電解液を65：1：34の割合で混合した混合物に添加剤を微量加えて作成した負極合剤を5g充填して、上述した円筒型蓄電池100Aの作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら比較例1と実施例1～6を上述の試験条件で測定した結果を表14に示す。



表 1 4

	ステンレス製パンチングメタル の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	容量維持率 (%)
実施例 1	30	58
実施例 2	50	70
実施例 3	100	79
実施例 4	150	82
実施例 5	200	72
実施例 6	250	50
比較例 1	無し	57

実施例 7～12 は、中空円筒状に成形された正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、外径 9.0 mm、高さ 40 mm の中空円筒状に加工した厚さ 30、50、100、150、200、250  $\mu\text{m}$  のステンレス製金属ネットをそれぞれ配置した。それ以外は実施例 1～6 と同一の仕様で上述したアルカリ電池 100 A の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 7～12 を上述の試験条件で測定した結果を表 15 に示す。表 15 中の比較例 1 は上述したものである。

表 1 5

	ステンレス製ネットの厚さ ( $\mu\text{m}$ )	容量維持率 (%)
実施例 7	30	57
実施例 8	50	65
実施例 9	100	70
実施例 10	150	74
実施例 11	200	66
実施例 12	250	55
比較例 1	無し	57

実施例 13～18 は、中空円筒状に成形された正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、外径 9.0 mm、高さ 40 mm の中空円筒状に加工した厚さ 30、50、100、150、200、250  $\mu\text{m}$  のステンレス製エキスパンドメタルをそれぞれ配置した。それ以外は実施例 1～6 と同一の仕様で上述したアルカリ電池 100 A の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

これら実施例 13～18 を上述の試験条件で測定した結果を表 16 に示す。表

16中の比較例1は上述したものである。

表 1 6

	ステンレス製エキスパンド メタルの厚さ ( $\mu\text{m}$ )	容量維持率 (%)
実施例 1 3	30	58
実施例 1 4	50	69
実施例 1 5	100	74
実施例 1 6	150	81
実施例 1 7	200	71
実施例 1 8	250	48
比較例 1	無し	57

表 1 4～表 1 6 の測定結果により、図 1 7 の有孔金属円筒 1 2 の厚さと容量維持率との関係曲線が得られる。図 1 7 により、50 サイクル後、アルカリ電池 1 0 0 A の容量維持率が大きくなる有孔金属円筒 1 2 の厚さは 5 0 ～ 2 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲となる。その中でも厚さが 1 0 0 ～ 1 5 0  $\mu\text{m}$  の場合、より高い容量維持率が得られる。即ち充放電サイクルによる容量劣化は有孔金属円筒 1 2 の厚さに依存し、例えば 5 0  $\mu\text{m}$  よりも薄い場合には有孔金属円筒 1 2 が無いものと同様に正極活物質が膨張する。また 2 0 0  $\mu\text{m}$  よりも厚い場合には正極合剤 3 とセパレータ 4 間の距離が長くなるため、水分を正極から負極へと効率良く移動させることが困難になる。したがって、有孔金属円筒 1 2 の厚さが、5 0 ～ 2 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲とされることにより、充電時に正極で生成した水分による正極の膨張が抑制されると共に、充電時に正極で生成された水分を効率良く負極に移動させ、サイクル特性を向上したアルカリ電池が得られる。

次に、有孔金属円筒 1 2 の材料が異なった場合の実施例 1 9 ～ 2 1 のアルカリ電池 1 0 0 A を検討した。

実施例 1 9 は、中空円筒状に成形された正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、有孔金属円筒 1 2 として、外径 9. 0 mm、高さ 4 0 mm の中空円筒状に加工した厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  のニッケル製パンチングメタルを配置した。それ以外は実施例 1 ～ 6 と同一の仕様で上述したアルカリ電池 1 0 0 A の作製手順に従い電池を作製した。

実施例 2 0 は、中空円筒状に成形された正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、有

孔金属円筒 12 として、外径 9.0 mm、高さ 40 mm の中空円筒状に加工した厚さ 100  $\mu$ m の銅製パンチングメタルを配置した。それ以外は実施例 1～6 と同一の仕様で上述したアルカリ電池 100 A の作製手順に従い電池を作製した。

実施例 21 は、中空円筒状に成形された正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、有孔金属円筒 12 として、外径 9.0 mm、高さ 40 mm の中空円筒状に加工した厚さ 100  $\mu$ m の錫製パンチングメタルを配置した。それ以外は実施例 1～6 と同一の仕様で上述したアルカリ電池 100 A の作製手順に従い電池を作製した。

これら実施例 19～21 を上述の試験条件で測定した結果を表 17 に示す。表 17 中の比較例 1 は上述したものである。

表 17

	有孔金属円筒の材料 (厚さ 100 $\mu$ m)	容量維持率 (%)
実施例 19	ニッケル製パンチングメタル	81
実施例 20	銅製パンチングメタル	76
実施例 21	錫製パンチングメタル	73
比較例 1	無し	57

表 17 の測定結果および上述した実施例 3 により、図 18 の有孔金属円筒 12 の金属の種類と容量維持率との関係が得られる。図 18 により、各種類の金属に対して容量維持率は比較例 1 より高くなったことが明らかである。その中でもニッケル製パンチングメタルとステンレス製パンチングメタルの場合、より高い容量維持率が得られる。

このように、中空円筒状に成形された正極合剤 3 からなる正極と、有底円筒状のセパレータ 4 を介して正極の中空部に充填された負極合剤 5 からなる負極とを有するアルカリ電池において、正極合剤 3 とセパレータ 4 の間に、ステンレス、ニッケル、銅または錫製のパンチングメタル、金属ネットまたはエキスパンドメタルなど有孔金属円筒 12 を設け、この有孔金属円筒 12 の厚さを 50～200  $\mu$ m の範囲とすることで、充電時に正極で生成した水分による正極の膨張を抑制し、これにより正極で生成された水分を効率良く負極に移動させ、充放電サイクルによる容量劣化を抑制し、サイクル特性を向上したアルカリ電池を得ることができる。

なお、上述の実施の形態のアルカリ電池は、一次電池および二次電池ともに適用できる。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状は略球状でない場合、放電容量が低下するが、上述と同様な粒度分布特定による重負荷放電特性の改善効果が得られる。

また、上述の実施の形態においては、円筒形のアルカリ電池について説明したが、これに限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のアルカリ電池にもこの発明を適用できる。

また、上述の実施の形態においては、軽負荷放電の条件で測定した場合も、上述と同様な粒度分布特定による効果が考えられる。

また、上述の第3の実施の形態においては、結着剤としてフッ素系樹脂PTFE、FEPまたはPCTFEを用いたが、これに限定されるものではない。他のフッ素系樹脂を用いることにしてもよい。

また、上述の第5の実施の形態においては、パンチングメタル、金属ネット、エキスパンドメタルを用いた場合について説明したが、これに限定されるものではない。他の有孔金属円筒を用いてもよい。

また、上述の第5の実施の形態においては、有孔金属円筒12はステンレス、ニッケル、銅、錫を単独で用いているが、ステンレスにニッケルメッキした金属などといった金属表面に別の金属を被覆した金属でも同様の効果が得られる。

また、上述の実施の形態においては、中空円筒状に成形された正極合剤3からなる正極と、有底円筒状のセパレータ4を介して正極の中空部に充填された負極合剤5からなる負極とを有するアルカリ電池の場合について説明したが、これに限定されるものではない。中空円筒状に成形された負極合剤からなる負極と、有底円筒状のセパレータを介して負極の中空部に充填された正極合剤からなる正極とを有するアルカリ電池の場合にもこの発明を適用できる。

この発明に係るアルカリ電池によれば、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、その粒子の平均粒子径を $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とするものであり、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

この発明に係るアルカリ電池によれば、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径を $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とし、かつ二酸化マンガン粒子の平均粒子径を $10 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲とするものであり、重負荷放電特性に優れたアルカリ電池を得ることができ、また、正極／負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、さらに、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減できる。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の細孔直径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$ の範囲とすることにより、重負荷放電特性と保存特性を向上できる。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、その混合物の粒子の細孔直径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積を $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$ の範囲とすることにより、重負荷放電特性と保存特性を向上できる。

また、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、その硫酸根の含有量を $0.5$ 質量%以下の範囲とするものであり、保存特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

この発明に係るアルカリ電池によれば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤中に結着剤として所定量のフッ素系樹脂を添加することによって、サイクル特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

また、正極とセパレータの間に所定厚さの有孔金属円筒を設けることによって、充電時に正極で生成された水分による正極の膨張を抑制し、これにより正極で生成された水分を効率良く負極に移動させ、充放電サイクルによる容量劣化を抑制し、サイクル特性を向上できる。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、この発明に係るアルカリ電池は、電子機器等の電源としての一次電池または二次電池に適用して好適なものとなる。

## 請 求 の 範 囲

1. ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲にある

ことを特徴とするアルカリ電池。

2. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ電池。

3. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲にある

ことを特徴とする請求項 2 に記載のアルカリ電池。

4. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が  $0.5$  質量%以下の範囲にある

ことを特徴とする請求項 2 に記載のアルカリ電池。

5. 有底型円筒電池である

ことを特徴とする請求項 2 に記載のアルカリ電池。

6. ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

より得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径が  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲にあり、

かつ上記二酸化マンガンの粒子の平均粒子径が  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とするアルカリ電池。

7. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項6に記載のアルカリ電池。

8. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの混合物粒子の細孔直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の累積細孔容積が  $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$  の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載のアルカリ電池。

9. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が  $0.5$  質量%以下の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載のアルカリ電池。

10. 有底型円筒電池であることを特徴とする請求項7に記載のアルカリ電池。

11. 正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤とを含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用い、上記正極合剤からなる正極と上記負極合剤からなる負極との間にセパレータを有するインサイドアウト型アルカリ電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記正極合剤の中に、結着剤としてフッ素系樹脂を含めたことを特徴とするアルカリ電池。

12. 上記フッ素系樹脂の添加量を、0.1～1.0重量%とすることを特徴とする請求項11に記載のアルカリ電池。

13. 上記フッ素系樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）であることを特徴とする請求項11に記載のアルカリ電池。

14. 上記正極と上記セパレータとの間に所定厚さの有孔金属円筒を設けることを特徴とする請求項11に記載のアルカリ電池。

15. 上記有孔金属円筒は、厚さ50～200 $\mu$ mであって、ステンレス、ニッケル、銅、錫から選ばれる少なくとも1種の金属で形成されることを特徴とする請求項14に記載のアルカリ電池。

16. 上記有孔金属円筒は、パンチングメタル、金属ネット、エキスパンドメタルのいずれかであることを特徴とする請求項14に記載のアルカリ電池。



## 補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2003年3月24日（24.03.03）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲2は補正された；出願当初の請求の範囲1は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（1頁）〕

## 1. （削除）

2. （補正後）ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である

ことを特徴とするアルカリ電池。

3. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の細孔直径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が $10 \sim 60 \mu\text{l/g}$ の範囲にある

ことを特徴とする請求項2に記載のアルカリ電池。

4. 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が $0.5$ 質量%以下の範囲にある

ことを特徴とする請求項2に記載のアルカリ電池。

5. 有底型円筒電池である

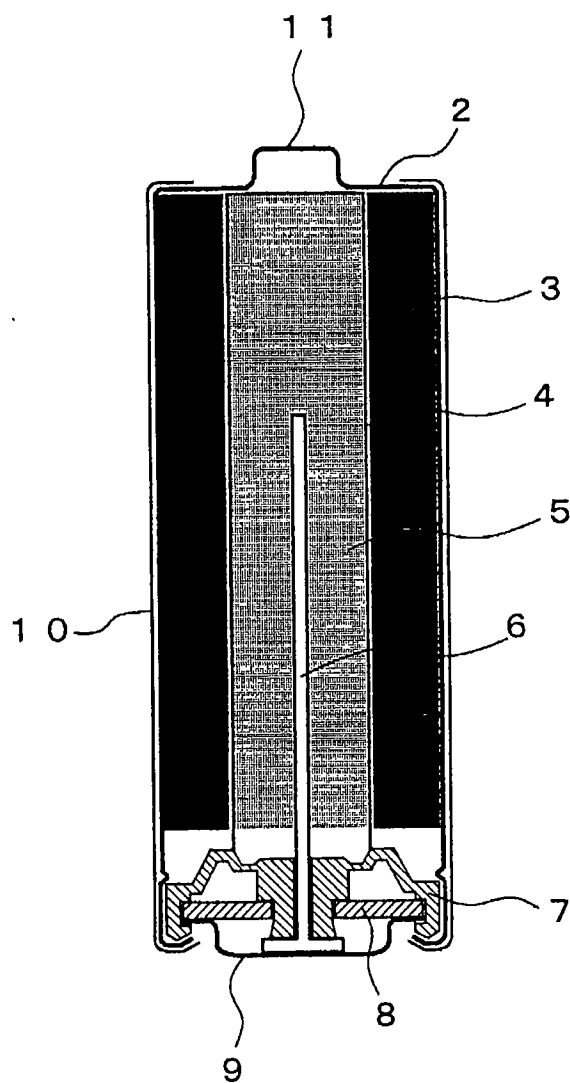
ことを特徴とする請求項2に記載のアルカリ電池。

6. ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤、および、電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、

1 / 1 1

FIG. 1



1 0 0

2 / 1 1

FIG. 2

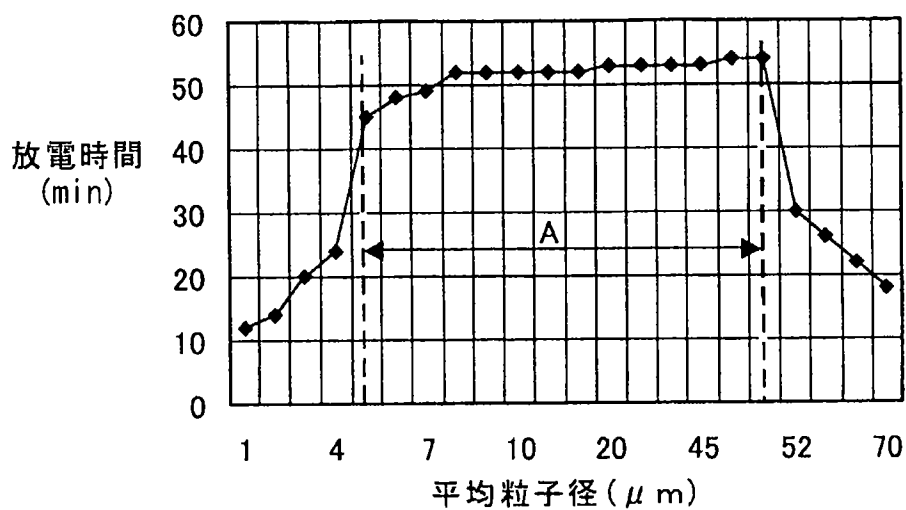
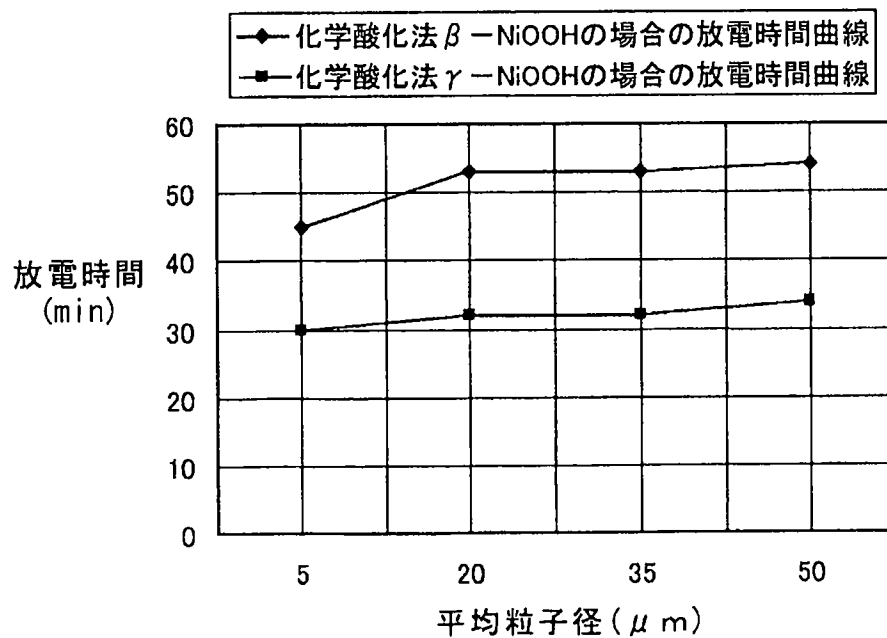


FIG. 3



3 / 1 1

FIG. 4

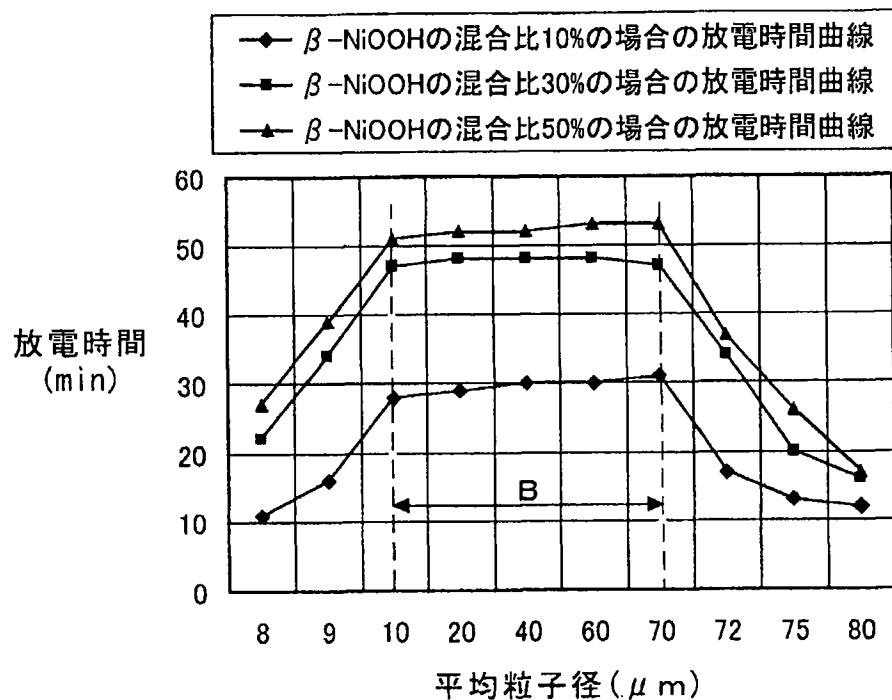
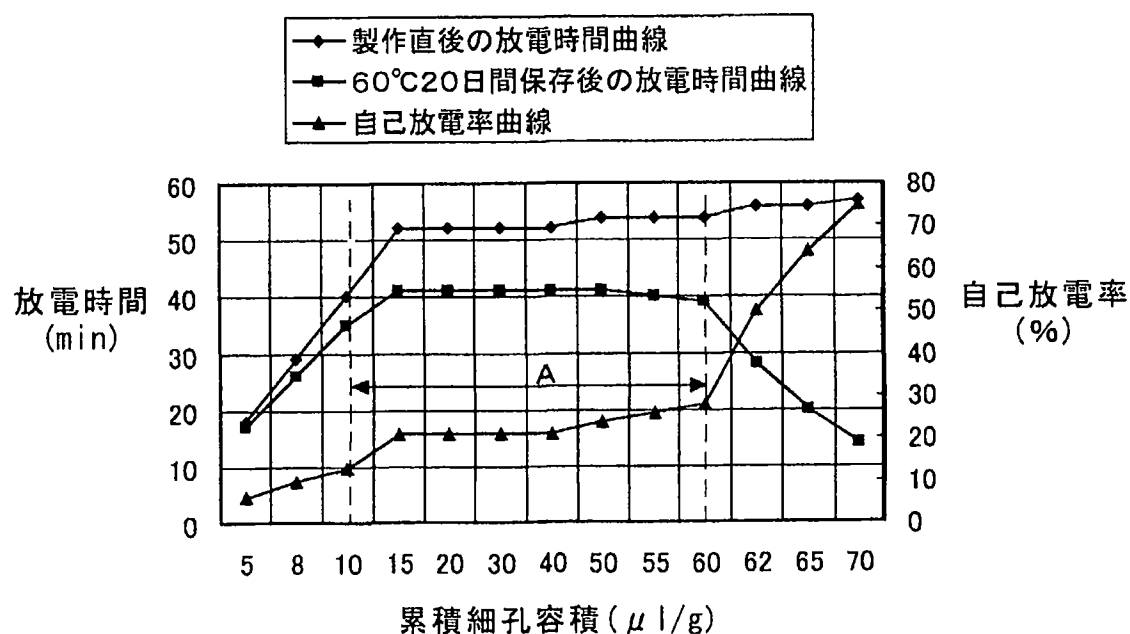
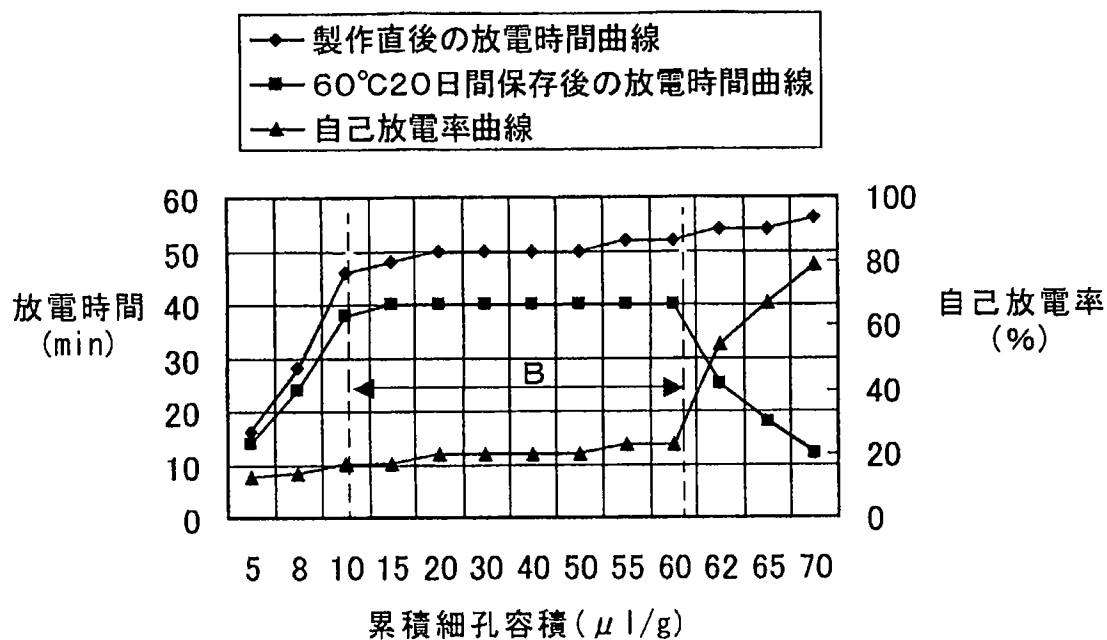


FIG. 5

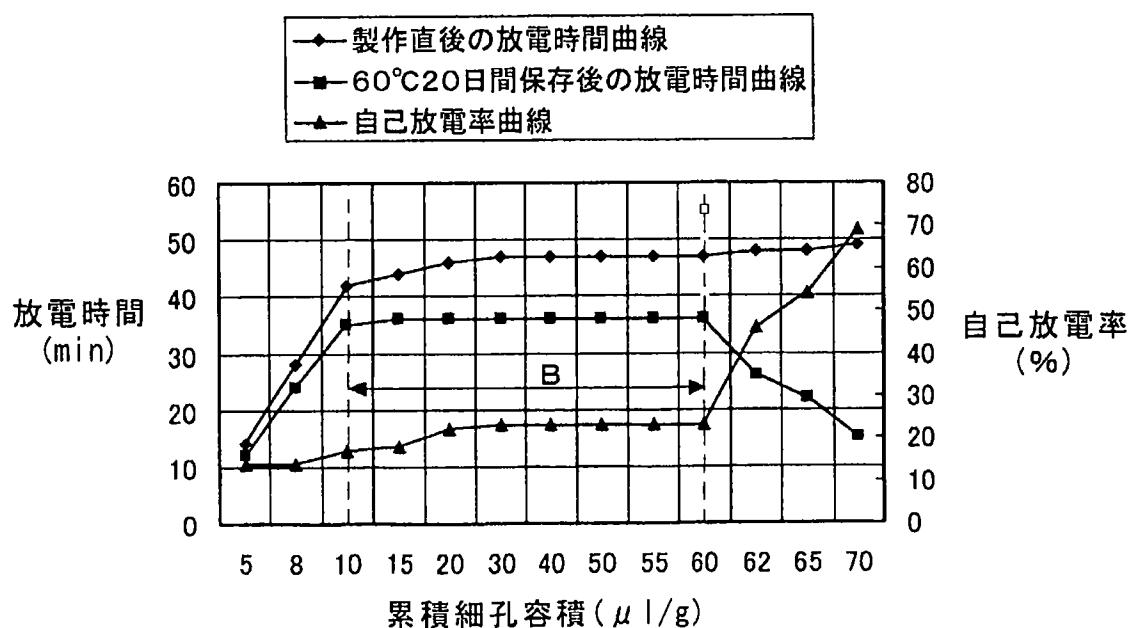


4 / 1 1

F I G. 6



F I G. 7



5 / 1 1

FIG. 8

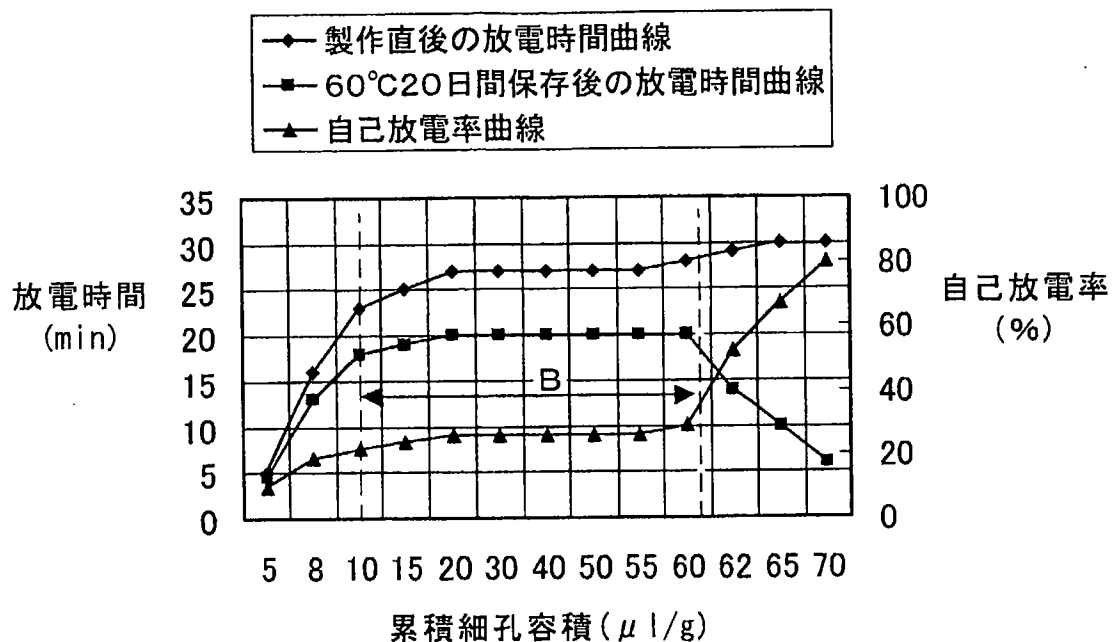
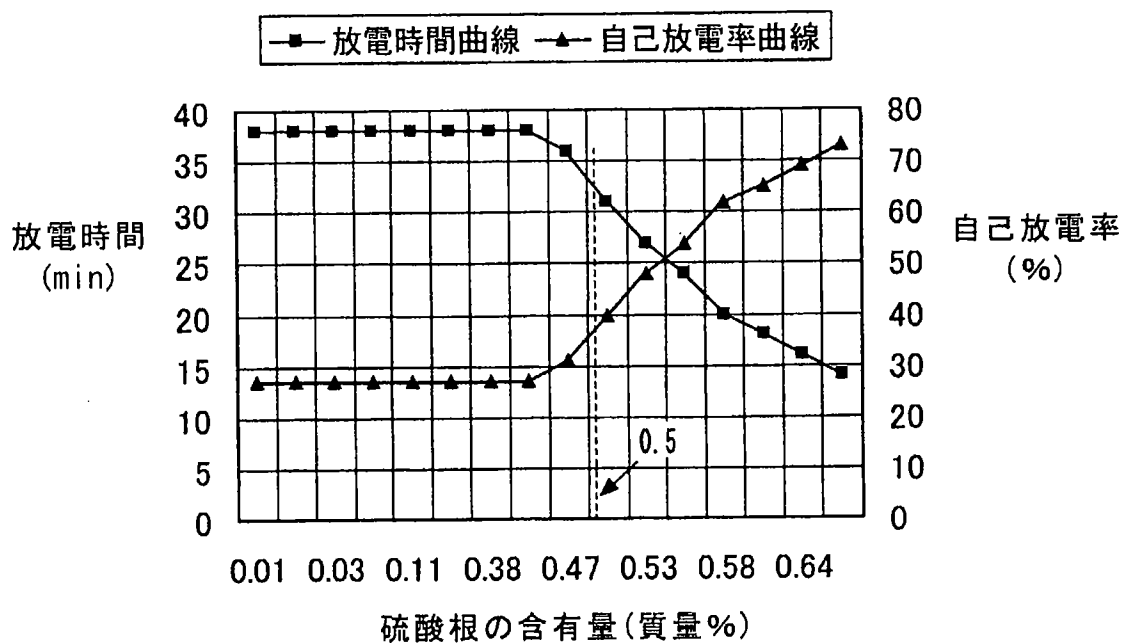
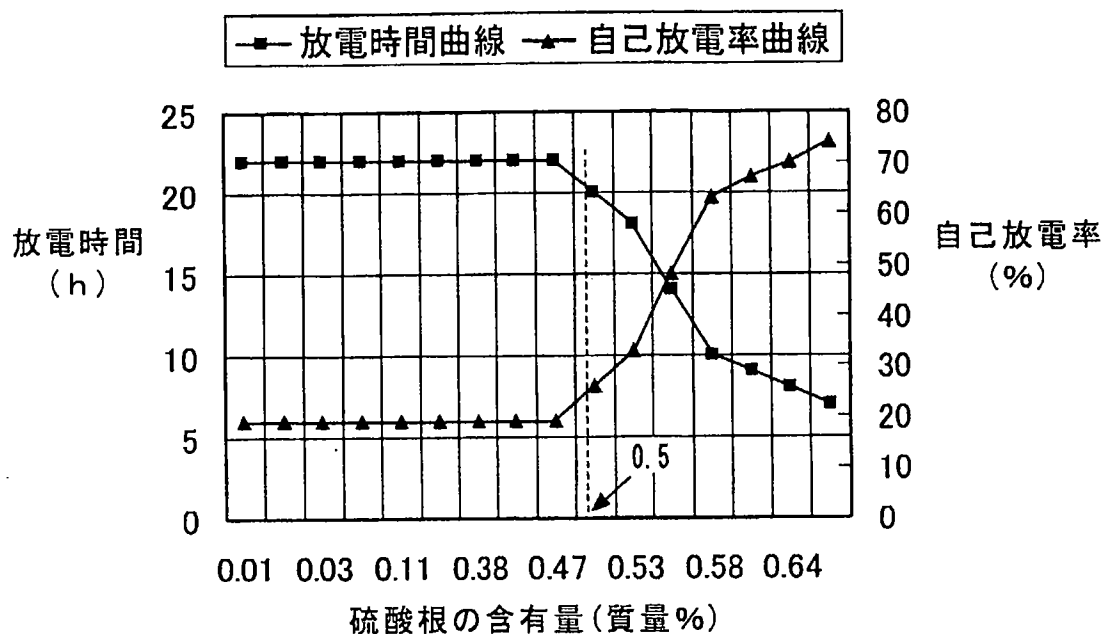


FIG. 9

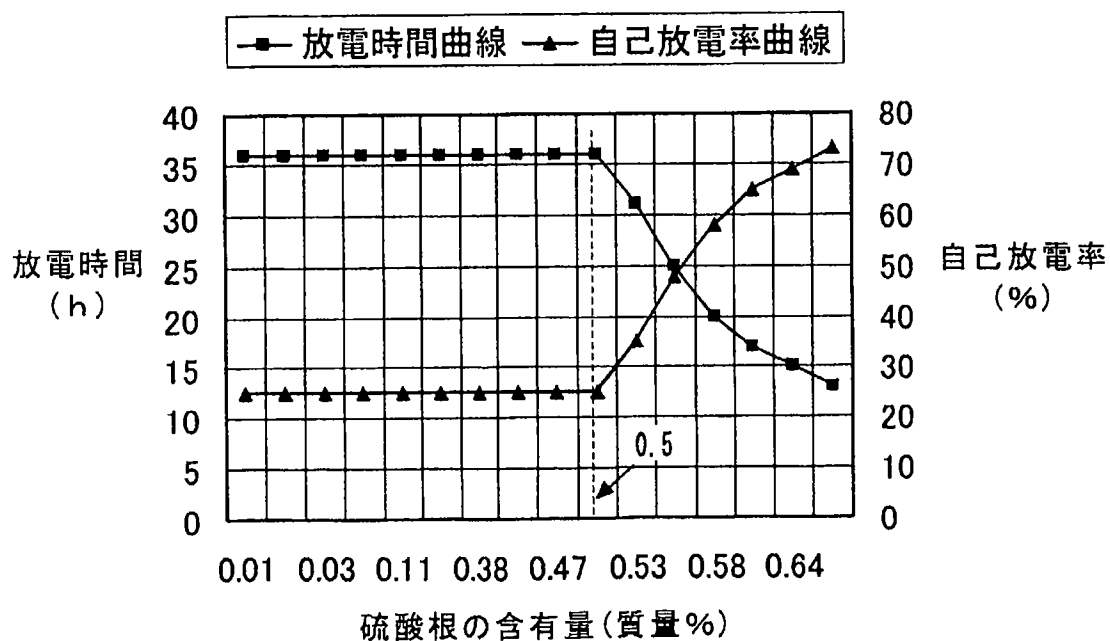


6 / 1 1

F I G. 1 0



F I G. 1 1



7 / 11

FIG. 12

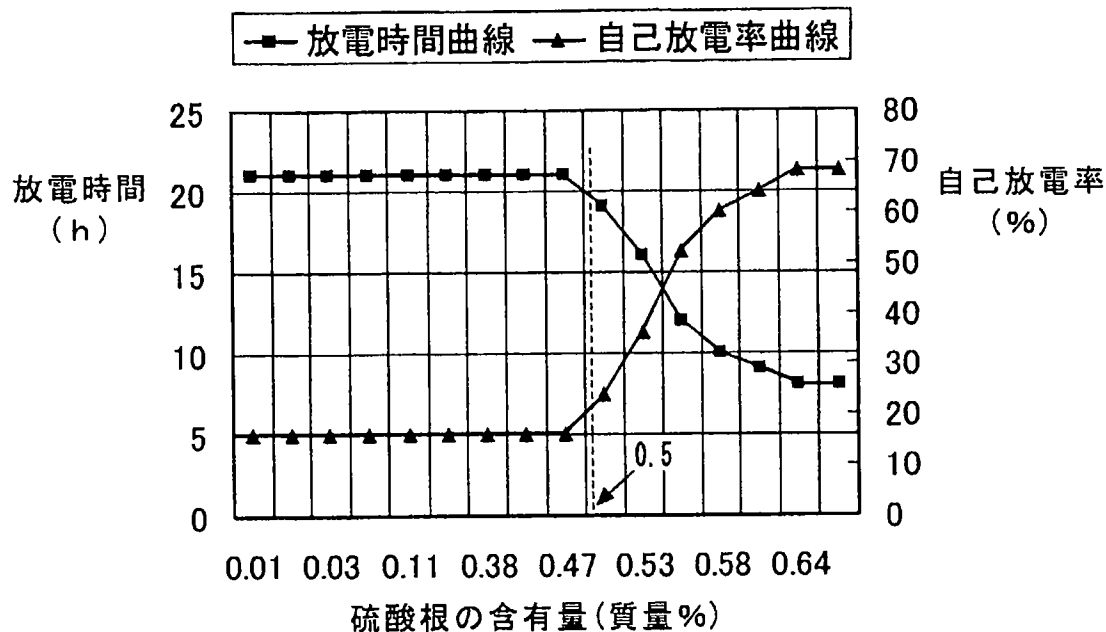
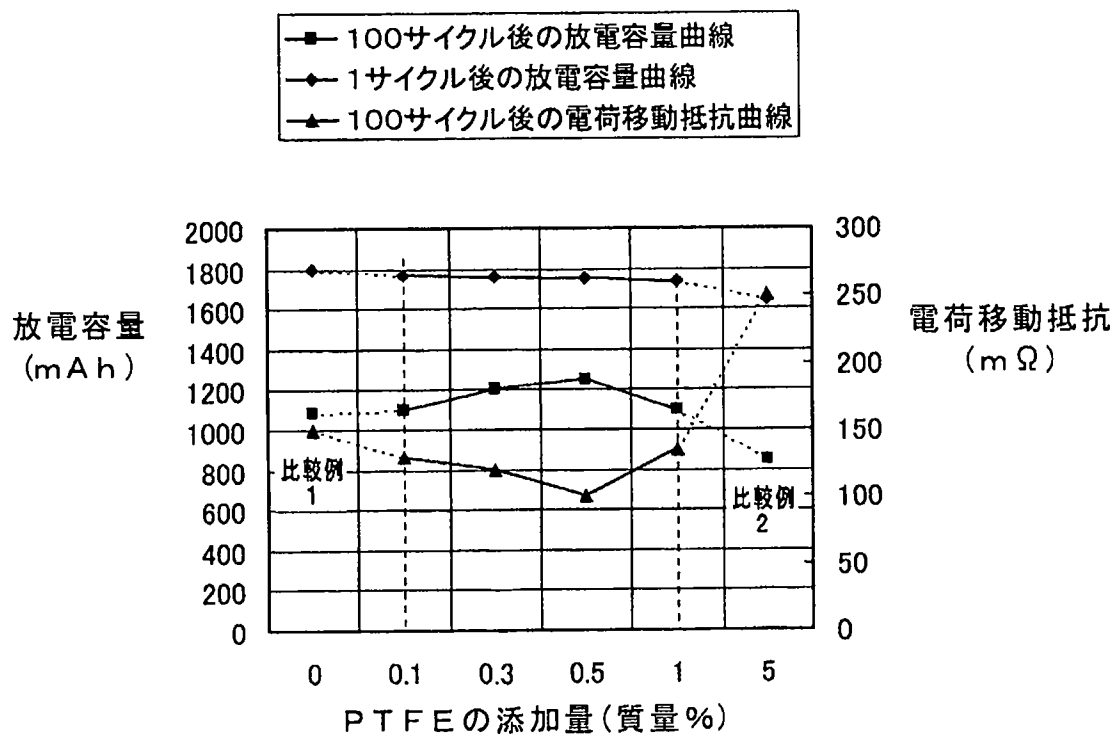


FIG. 13





8 / 11

FIG. 14

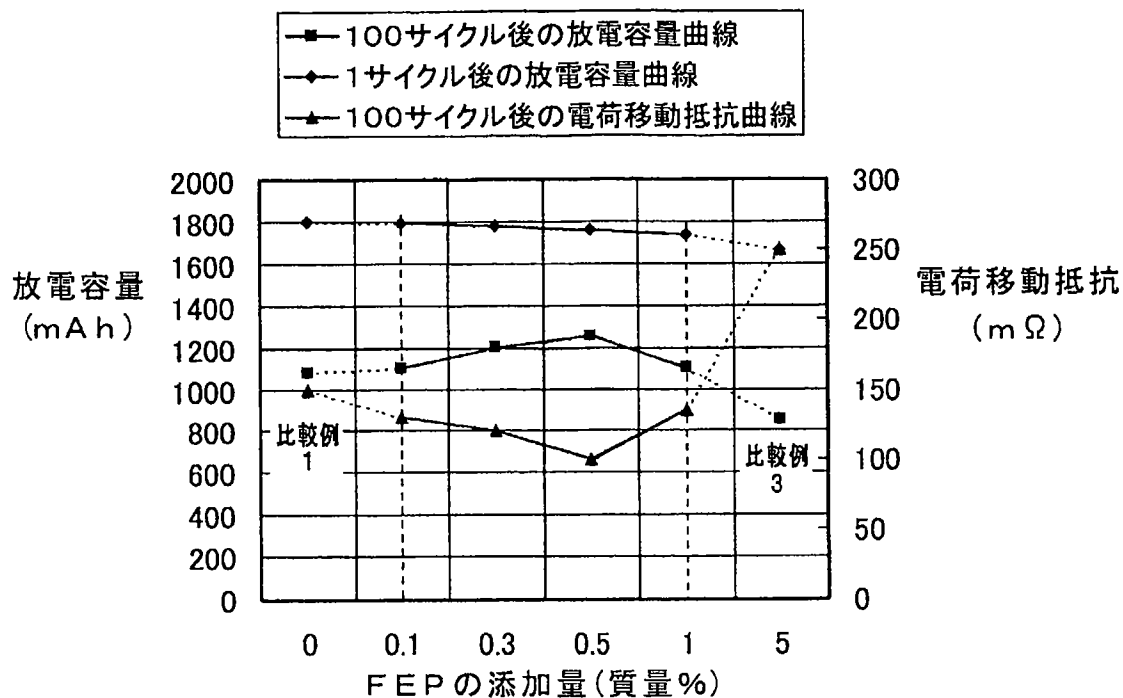
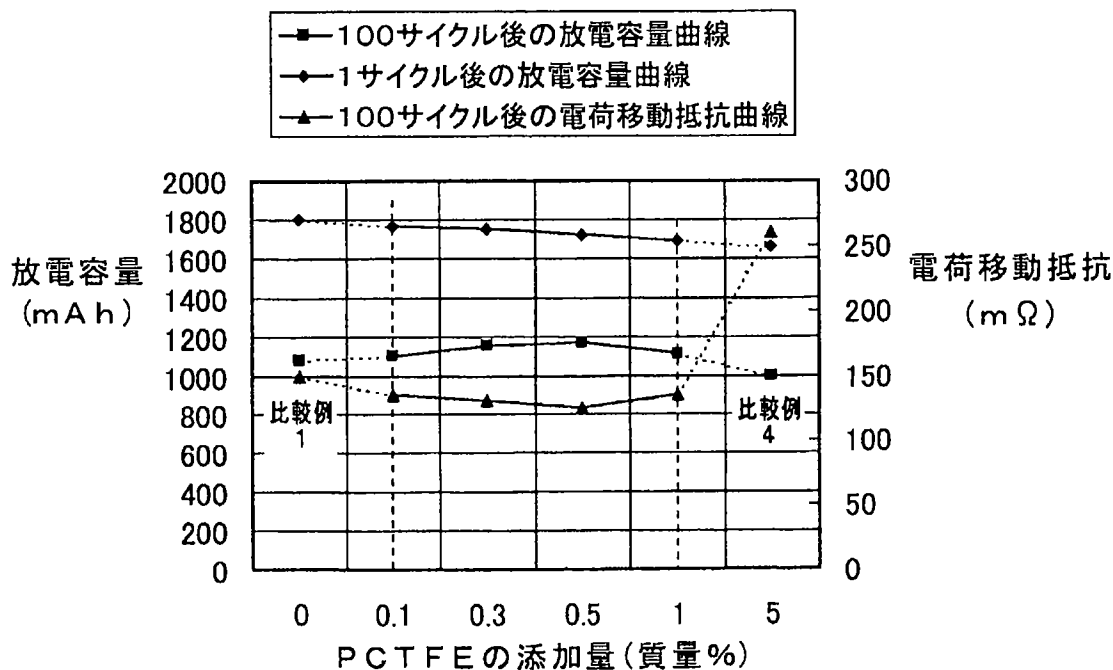
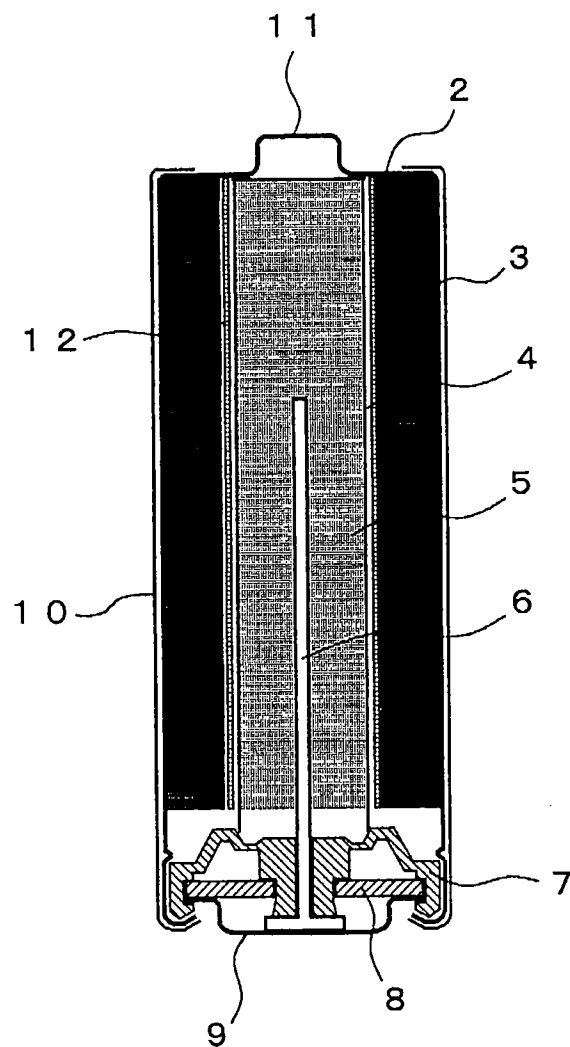


FIG. 15



9 / 1 1

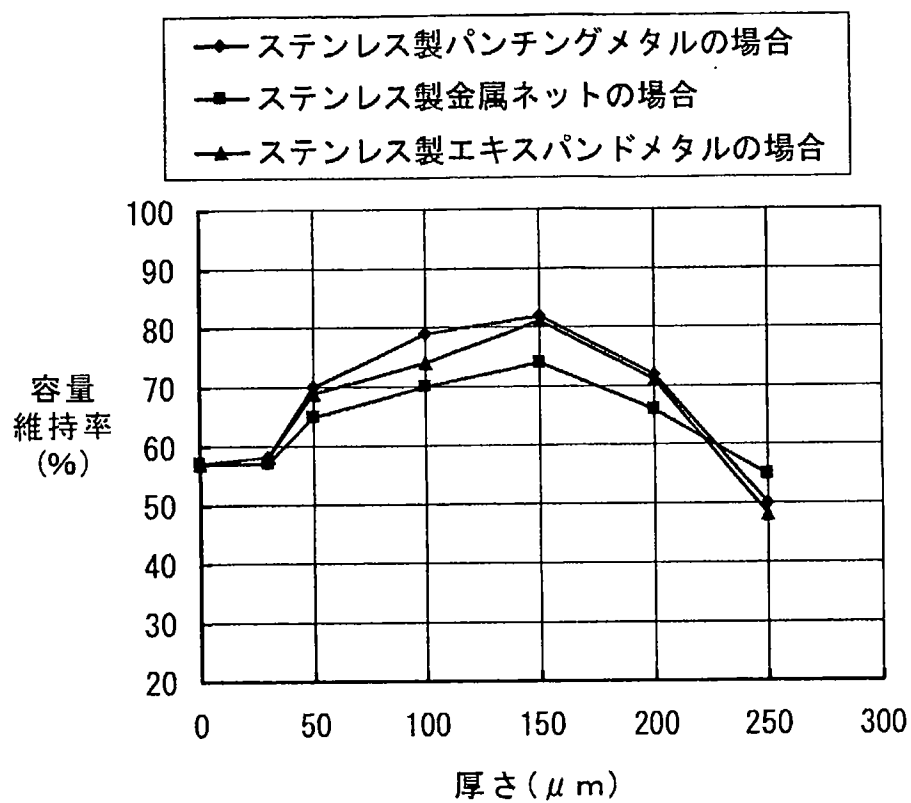
FIG. 16



100A

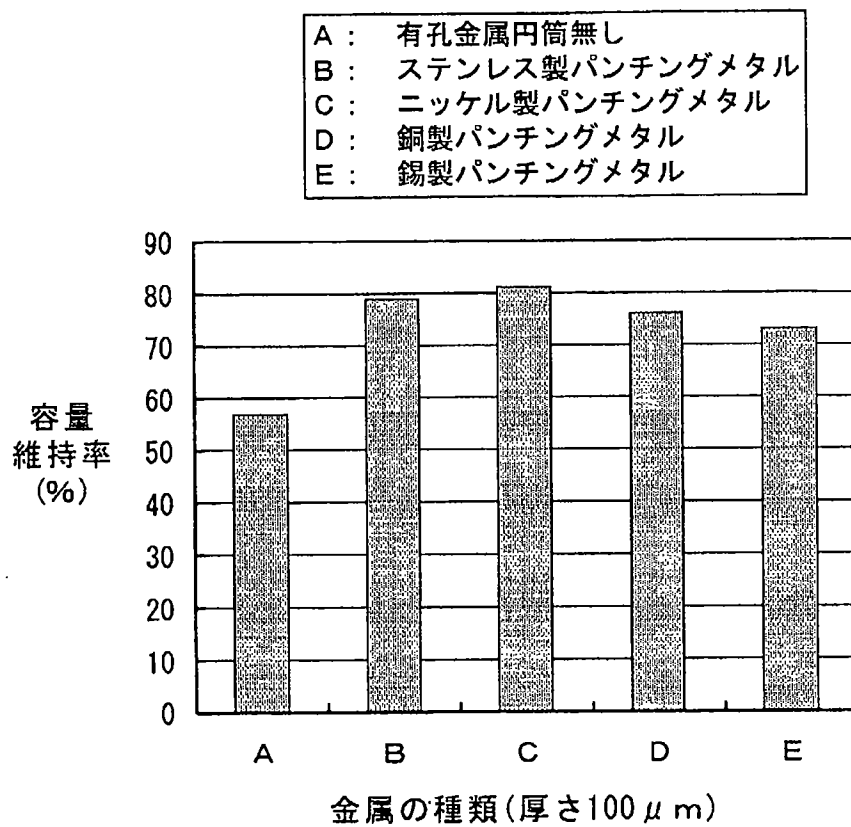
10/11

FIG. 17



11 / 11

FIG. 18



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10683

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M6/08, 4/52, 4/62, 4/66, 10/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M6/08, 4/52, 4/62, 4/66, 10/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-284075 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 23 October, 1998 (23.10.98), Par. Nos. [0002], [0010], [0013], [0019] (Family: none)	1
P, X	JP 2001-325954 A (Sony Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Par. Nos. [0001], [0027], [0032], [0035] (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January, 2003 (20.01.03)

Date of mailing of the international search report

04 February, 2003 (04.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10683

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10683

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)


For a group of inventions in claims to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

Although independent claims 1, 6 and 11 share as a technical matter an alkaline battery which uses an anode mixture containing beta-type nickel oxyhydroxide as an anode active material, a cathode mixture containing zinc as a main cathode active material, and an alkaline aqueous solution as an electrolyte, wherein beta-type nickel oxyhydroxide is obtained by chemically oxidizing nickel hydroxide,

this technical matter is disclosed in a prior-art document, for example, JP 55-30133 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.) 1980. 03. 03, WO 98/34290 A (Sanyo Electric Co., Ltd.) 1998.08. 06, JP 10-284075 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.) 1998. 10. 23 and therefore it cannot constitute "a special technical feature". Accordingly, three inventions are recognized.

Next, the above prior-art document, JP 10-284075 A teaches that nickel hydroxide powder of 5-50  $\mu\text{m}$  is treated by a mixture gas containing ozone to produce high-purity nickel oxyhydroxide that is then used as the anode active material of a nickel-zinc battery, therefore "an average particle size of beta-type nickel oxyhydroxide being 5-50  $\mu\text{m}$ " as described in claim 1 cannot constitute "a special technical feature", and one invention is recognized in claim 2 referring to claim 1.

Accordingly, claims in this international application describe a total of four inventions, claims 1, 2, 6, 11.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M6/08, 4/52, 4/62, 4/66, 10/30		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M6/08, 4/52, 4/62, 4/66, 10/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-284075 A (日本電池株式会社) 1998. 10. 23, 段落番号【0002】、【0010】、【0013】及び【0019】 (ファミリーなし)	1
PX	JP 2001-325954 A (ソニー株式会社) 2001. 11. 22, 段落番号【0001】、【0027】、【0032】及び【0035】 (ファミリーなし)	1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	20. 01. 03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木千歌子  電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4X 9351



## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページに続く。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように関連させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

ここで、独立請求の範囲である請求の範囲1、6及び11を見るに、三者は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型のオキシ水酸化ニッケルは水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであるという技術事項を共有するものであるが、この技術事項は先行技術文献JP 55-30133 A（東京芝浦電気株式会社）1980.03.03やWO 98/34290 A（三洋電機株式会社）1998.08.06やJP 10-284075 A（日本電池株式会社）1998.10.23等に記載されており、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。よって、3発明を認定する。

次に、先に挙げた先行技術文献JP 10-284075 Aには、5～50  $\mu\text{m}$ の水酸化ニッケル粉末をオゾンを含む混合ガスにより処理して高純度のオキシ水酸化ニッケルとし、ニッケル亜鉛蓄電池の正極活物質とすることが教示されているから、請求の範囲1に記載された「ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒子径が5～50  $\mu\text{m}$ の範囲にある」点も「特別な技術的特徴」とはなり得ず、請求の範囲1を引用する請求の範囲2に1発明を認定する。

そうすると、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1、2、6、11の合計4個の発明が記載されていると認める。